Über die Acetylbenzylcyanide und deren Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Friedrich Flos

aus Spandau.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1909.

Referent: Herr Professor Dr. **Kunckell.**

Meinen lieben Eltern

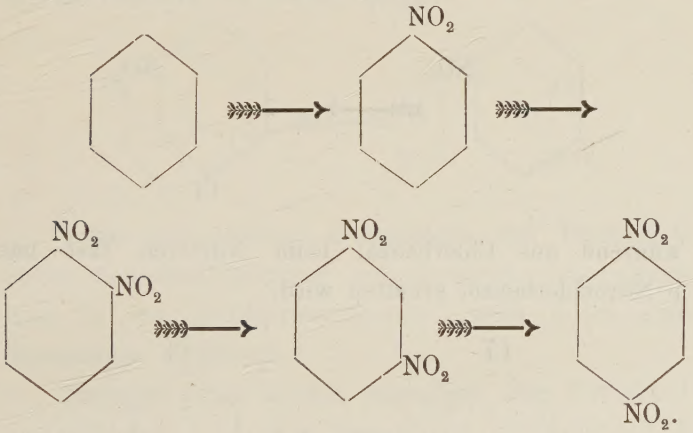
in Dankbarkeit zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0122

Einleitung.

Die Einführung eines negativen Substituenten in einen Benzolkohlenwasserstoff, der schon ein derartiges Element oder einen solchen Rest enthält, gelingt im allgemeinen nicht schwer. So erhält man z. B. leicht aus Benzol oder Nitrobenzol die Dinitrobenzole durch stärkeres Nitrieren[1] meist neben Nitrobenzol.



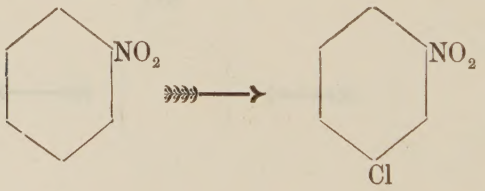
Ganz ähnlich verhalten sich die Homologen des Benzols, sogar geht bei einigen derselben die Nitrierung noch viel leichter vor sich.

[1] Berichte 7, 1372.

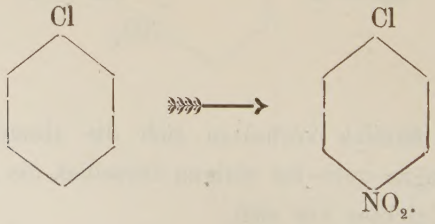
Läßt man Halogene (Cl, Br) im Beisein von Halogenüberträgern[1], wie z. B. Jod, Eisenchlorid und andere, auf Benzol oder seine homologen Glieder einwirken, so entstehen ebenfalls leicht zwei- oder gar dreifach halogenierte Produkte.

Zwei gleichnamige Atome und zwei Nitrogruppen sind also leicht zu substituieren. Ganz anders aber verläuft die Reaktion und oft ohne jeden Erfolg, wenn man z. B. auf Nitrobenzol resp. Dinitrobenzole Halogen oder auf Chlorbenzole Salpetersäure einwirken läßt.

Es ist nämlich absolut nicht gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Substituenten einzuführen versucht. Aus Nitrobenzol entsteht beim Chlorieren hauptsächlich m-Nitrochlorbenzol,

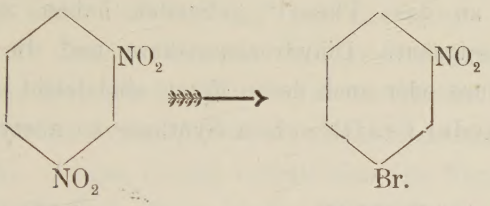


während aus Chlorbenzol beim Nitrieren fast nur p-Nitrochlorbenzol erhalten wird:

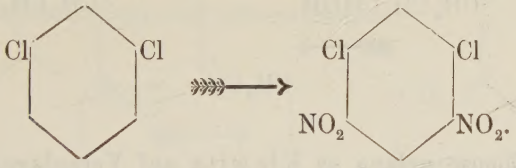


[1] Berichte 8, 1400; Berichte 10, 971; Ann. 225, 199.

Durch Behandeln der Dinitrobenzole mit Brom oder Chlor kann eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt werden. So kann man aus den drei isomeren Dinitrobenzolen durch Erhitzen mit Brom die korrespondierenden Bromnitrobenzole erhalten[1]:



Erhitzt man aber m-Dichlorbenzol mit einem Nitrierungsgemisch (rauchende Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure), so bildet sich das m-Dichlor-m-Dinitrobenzol[2] in reicher Menge:



Auch Acetophenon, Benzoësäure und Benzonitril lassen sich leicht nitrieren und chlorieren. Sogar kann man in die m-Chlorbenzoësäure[3] noch leicht eine Nitrogruppe einführen.

Dagegen ist es absolut unmöglich, wie Klewitz[4] nachgewiesen hat, nach der Friedel-Crafts'schen

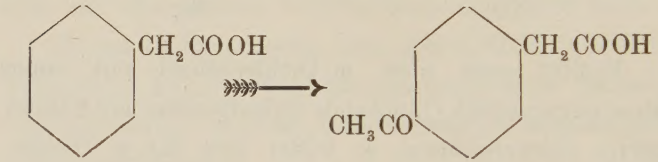
[1] Berichte 24 (1891). 3749.

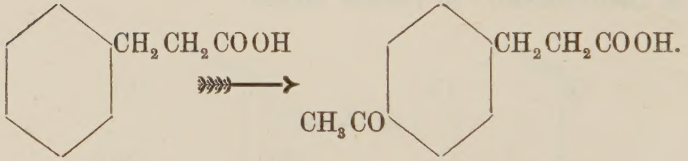
[2] Berichte 30, 1666 (Nietzki und A. Echedler).

[3] Ann. 222, 95.

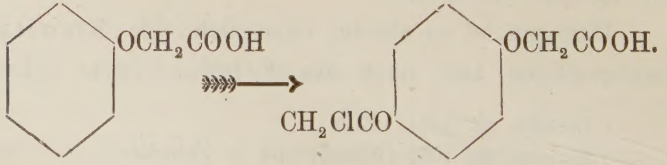
[4] Inaugural-Dissertation 1908 Rostock. Kunckell. Berichte 38, 2609 (1905).

Synthese die Benzoësäure in eine Acetylbenzoësäure überzuführen. Ebenso gelingt die Reaktion weder mit Acetophenon noch mit Benzonitril, wie ich selbst erfahren mußte. Säuren, die das Carboxyl nicht direkt im Kern, sondern mittels einer Methylen- oder Äthylengruppe an das „Phenyl“ gebunden haben, z. B. die Phenylessigsäure, Dihydrozimmtsäure und die Benzylmalonsäure oder auch deren Ester, sind leicht mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Synthese zu acetylieren:





Ebenso gelang es Klewitz auf Veranlassung von Kunckell, wenn auch nur geringe Ausbeuten erzielend, in die Phenoxyessigsäure einen Chloracetylrest zu substituieren:

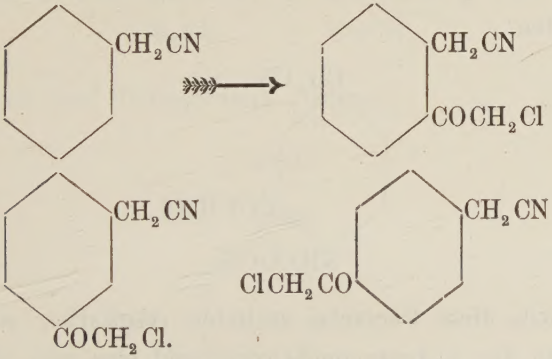


Da, die der Phenylessigsäurereihe angehörigen Säuren fast ausschließlich Produkte der Synthese sind

und zwar aus den entsprechenden Nitrilen durch Verseifung gewonnen werden, war es von großem Interesse zu wissen, wie sich diese Nitrile bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion selbst verhalten.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Kunckell[1] habe ich diese Untersuchung mit günstigem Erfolge ausgeführt. Zuerst versuchte ich das Benzonitril, das einfachste aromatische Nitril zu acetylieren. Alle diese Versuche schlugen, wie ich schon oben angegeben habe, fehl. Dieses Cyanid verhält sich dem Nitrobenzol sehr ähnlich, auch gegen andere Substituenten ist es verhältnismäßig indifferent.

Die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Benzylcyanid verlief im Beisein von Aluminiumchlorid sehr günstig. Es bildeten sich sogar die drei isomeren Chloracetylbenzylcyanide nebeneinander:

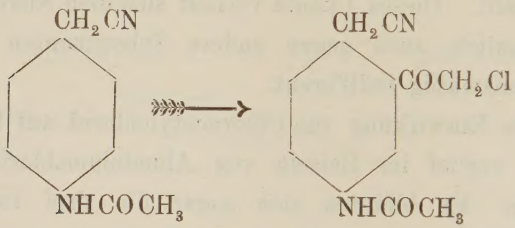


Bei den ersten Versuchen, die ich im experimentellen Teile eingehend beschreibe, erhielt ich nur die Para- und die Meta-Verbindung, während ich das o-Derivat

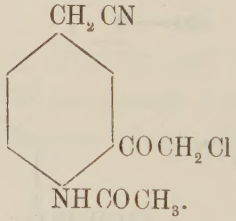
[1] Berichte 40, 3046 (1908).

übersah. Da das p-Chloracetylbenzylcyanid fest ist, konnte ich die flüssige Metaverbindung leicht von ersterem trennen. Die Siedepunkte beider Verbindungen liegen so nahe, daß auf diesem Wege eine Isolierung beider unmöglich ist.

Im Anschluß hieran ließ ich Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid auf p-Acetaminobenzylcyanid einwirken, um entweder ein p-Acetamino-o-chloracetylbenzylcyanid



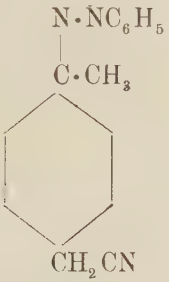
oder ein p-Acetamino-m-chloracetylbenzylcyanid zu erhalten:



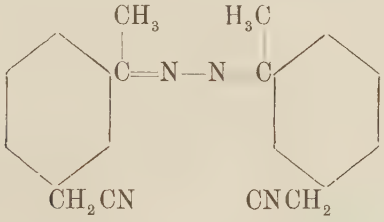
Alle diese Versuche verliefen resultatlos, so daß ich, da das p-Acetaminobenzylcyanid eine sehr schwer zugängliche Substanz ist, von einer weiteren Untersuchung absehen mußte.

Die von mir erhaltenen Ketone sind äußerst reaktionsfähige Substanzen. Erstens geben sie die

bekannten Ketonreaktionen; so liefern sie mit Phenylhydrazin die „Hydrazone“:



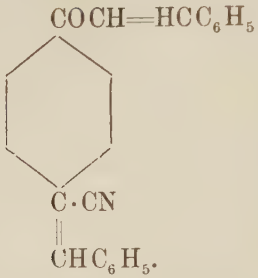
mit Hydrazin sogar „Ketazin“:



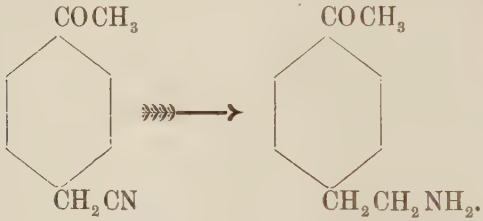
und mit dem Hydrozylamin „Oxime“:

Ferner traten sie mit den Aldehyden zu „Benzalverbindungen“ zusammen. Dabei war jedoch Vorsicht

nötig, weil die „CH_2CN-Gruppe“ auch mit den Aldehyden reagiert:



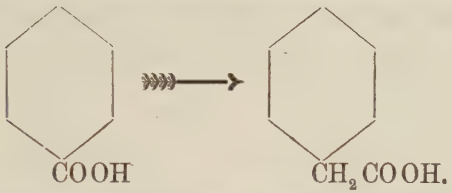
Als Nitrile lieferten meine Verbindungen durch Reduktion primäre „Amine“:



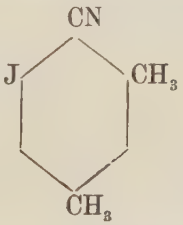
Durch Einwirkung von starker Salzsäure (37 %) trat Verseifung ein:

aber, wie bekannt, verhalten sich die aromatischen Nitrile mit verschiedenen Substituenten, oder mit verschiedenständigen, wenn auch gleichnamigen, bei der Verseifung ganz verschieden; so liefern Benzo-

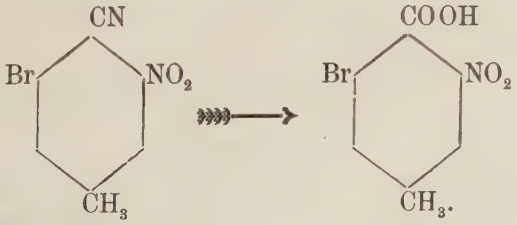
nitril[1] und Benzylcyanid[2] durch Alkalien oder Säuren ohne Schwierigkeiten die entsprechenden Säuren:



Sind aber außer der Nitrilgruppe noch andere Substituenten, wie Halogen, Alkyl oder auch Nitrogruppen in dem Kern enthalten, und stehen diese zum Nitril in Orthostellung, so werden diese Verbindungen, wie „Joddimethylbenzonitril“[3]

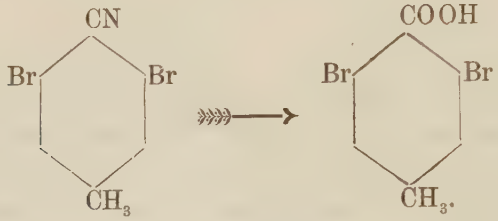


und Nitrobromtolunitril[4] bei gewöhnlicher Temperatur und Druck nicht in die entsprechenden Säuren übergeführt. Dagegen konnte im Rohr mit Schwefelsäure das Nitrobromtolunitril verseift werden.



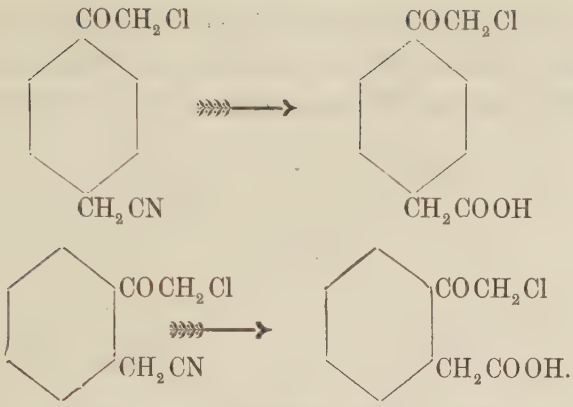
[1] Ladenburg VIII. 176.
[2] Berichte 10, 262.
[3] Berichte 28, 2800.
[4] Ann. 265, 370.

Mit Leichtigkeit konnten aber aus solchen Nitrilen die Säuren erhalten werden, in welchen nur Halogene zur Nitrilgruppe in Orthostellung waren; so konnte Dibromtolunitril leicht in die Dibromtoluylsäure übergeführt werden.



Alle diese Schwierigkeiten brauchte ich nicht erst zu überwinden. Die Verseifung der von mir hergestellten Nitrile ging bei den von mir erprobten Temperaturen glatt von statten und ich erhielt stets die Säuren, niemals die Säureamide.

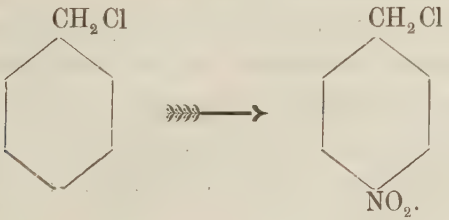
Fast durchweg benutzte ich bei den im experimentellen Teile beschriebenen Verseifungen stets starke Salzsäure und verseifte auch immer im geschlossenen Rohre. Hauptsächlich mußte ich mein Augenmerk auf die Regulierung der Temperatur richten. Bei zu hoher Temperatur trat zum größten Teil Verharzung ein, während bei niedriger Temperatur die Nitrile überhaupt nicht angegriffen wurden. Die Temperatur 90—100 ° C hielt ich für die günstigste und erzielte dabei sehr gute Ausbeuten. Die Verseifung der drei isomeren Chloracetylbenzylcyanide war eine sehr verschiedene. Am leichtesten ließ sich die Paraverbindung in die entsprechende Säure überführen, während sich die o-Verbindung am schwersten verseifen ließ.



Gegen Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure ist das Verhalten vieler Benzolkohlenwasserstoffe sehr verschieden.

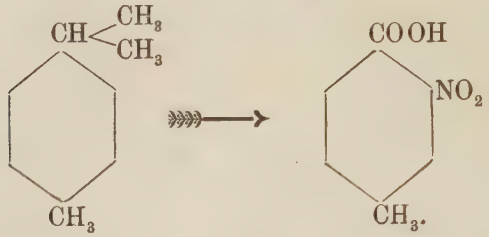
Von den Benzolderivaten mit zwei Seitenketten, wie die Xylole, ihre Halogenderivate, Nitrotoluole und Cyanverbindungen werden nur die Para- und Meta-Verbindungen durch Oxydationsmittel leicht in die betreffenden Säuren übergeführt, während die Orthoverbindungen weit beständiger sind.

Beim Benzylchlorid[1] ist die CH_2Cl-Gruppe gegen Salpetersäure sehr beständig; erst durch stärkere Oxydationsmittel wird sie in die Carboxylgruppe übergeführt:



[1] Berichte 17, 385; Ann. 224, 100.

Dagegen wird aus dem Cymol[1] durch Salpetersäure direkt p-Nitrotoluylsäure gebildet. Hier tritt also mit der nitrierenden Wirkung sogleich die oxydierende ein.



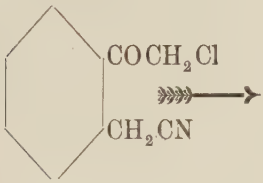
Im Benzylcyanid scheint die sonst so leicht reagierende Nitrilgruppe gegen Salpetersäure sehr beständig zu sein; denn durch Einwirkung von Salpetersäure wurde stets das p-Nitrobenzylcyanid erhalten.

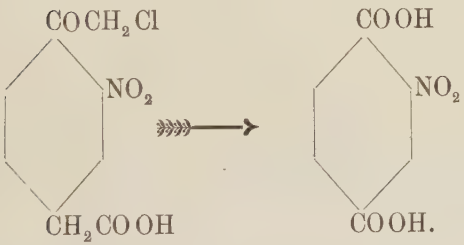
Die von mir hergestellten Nitrile haben ein sehr ähnliches Verhalten gegen die Oxydationsmittel wie die oben angeführten Verbindungen.

Bei den Versuchen, die Nitroverbindungen wie die nicht nitrierten Substanzen mit Wasserstoffsuperoxyd in drei Konzentrationen bei Gegenwart von Alkali in die entsprechenden Säuren überzuführen, gelangte ich bei den drei isomeren Acetylbenzylcyaniden stets zu den Phtalsäuren

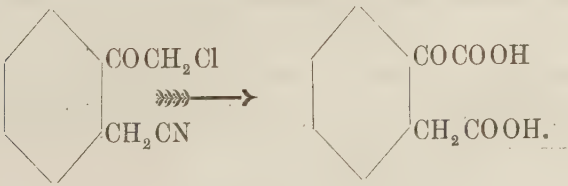
[1] Ann. 172, 309.

resp. Nitrophtalsäuren und konnte somit in den nicht nitrierten Verbindungen die Stellung der beiden Gruppen CH_2ClCO und CH_2CN zu einander bestimmen, während bei den nitrierten Verbindungen die Stellung der Nitrogruppe zu den beiden anderen Substituenten sehr ungewiß war; denn beide Gruppen wurden zu Carboxyl oxydiert.

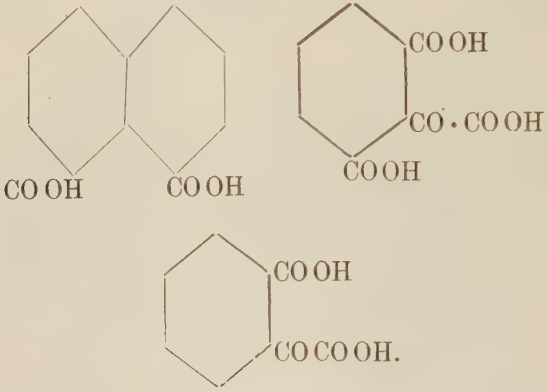




Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung erhielt ich bei den Para- und Meta-Verbindungen stets die Phtalsäuren, während die Ortho-Verbindung eine zweibasische Ketonsäure lieferte:



Ganz ähnliches Verhalten zeigte auch die Naphtalsäure[1] bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Sie wurde dadurch in die Phenylglyoxyldicarbonsäure übergeführt, die beim Erwärmen Kohlensäure abspaltete und ebenfalls eine zweibasische Ketonsäure lieferte, die Phenylglyoxylcarbonsäure.



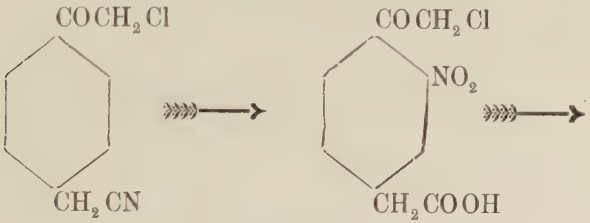
Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die von mir hergestellten Nitrile entstanden sehr verschiedene Verbindungen.

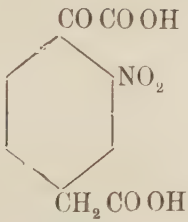
Meistenteils trat mit Eintritt einer oder auch zwei Nitrogruppen zugleich Oxydation der beiden anderen Substituenten ein.

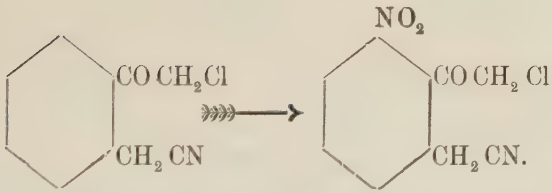
Mit zunehmender Temperatur wurde stets die oxydierende Wirkung größer, so daß ich bei hoher Temperatur eine Dicarbonsäure erhielt, während bei niedriger Temperatur die CH_2CN-Gruppe unverändert blieb. Ich konnte ferner beobachten, daß die Para-Verbindungen durch Salpetersäure sehr leicht in die

[1] Berichte 26, 2, 1797.

Dicarbonsäuren oder auch Monocarbonsäuren übergingen, während die Ortho-Verbindungen gegen Salpetersäure viel beständiger waren und deshalb auch meistenteils Nitrile lieferten, die dann bei hoher Temperatur erst in die Carbonsäuren übergingen.







Durch diese Reaktionen wurde festgestellt, daß die von mir hergestellten Ortho-Verbindungen gegen Salpetersäure, wie auch gegen Oxydationsmittel viel beständiger waren, als ihre isomeren Para- und Metanitrile.

Im folgenden Teile sollen nun die einzelnen Reaktionen ausführlich beschrieben werden.

Experimenteller Teil.

1. p-Acetylbenzylcyanid.

Ein Gemisch von 15 g Benzylcyanid, 25—30 g Acetylbromid und 25 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff wurde langsam mit 30 g frisch gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoffsäure fand eine lebhafte Reaktion unter Wärmeentwicklung statt. Die zuerst hellgelbe Flüssigkeit nahm allmählich eine dunkelrote Farbe an und teilte sich in zwei Schichten. Es bildete sich eine dickflüssige sirupartige Masse, die von dem Schwefelkohlenstoff bedeckt wurde. Nach Beendigung der freiwilligen Reaktion wurde das Gemisch am Rückflußkühler noch mindestens 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis fast keine Bromwasserstoffdämpfe mehr entwichen. Die Reaktion ist damit beendet. Die untere Schicht färbte sich

dabei noch etwas dunkler. Darauf wurde noch warm der Schwefelwasserstoff abgegossen und das dunkle Reaktionsgemisch auf Eiswasser, das mit Salzsäure angesäuert war, gegossen, um das Aluminiumdoppelsalz der entstandenen Verbindungen zu zerstören.

Neben starker Salzsäureentwicklung fand die Abscheidung eines dunkelroten Öles statt, das nach einigen Stunden zum größten Teil fest wurde.

Mit Äther wurde nun dieses ölige Gemisch aufgenommen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das zurückbleibende rote Öl der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Bei einem Drucke von 20 mm und einer Temperatur von 190—200 ° C. ging ein hellgelbes Öl über, das zum größten Teil in der Kälte erstarrte. Durch Aufstreichen auf Tonteller trennte ich mechanisch den festen Körper von dem öligen Bestandteile.

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 78 ° C., während das aus Ligroïn umkristallisierte oder das in Benzol gelöste und mit Ligroïn ausgefüllte Produkt den Schmelzpunkt von 83—84 ° C. zeigte. Der Siedepunkt dieses Produktes lag zwischen 333—334 ° C.

Die kleinen, gelben Nädelchen lösten sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, in Natronlauge mit rötlicher Farbe, dagegen schwerer in Wasser, sehr schwer, ja fast unlöslich waren sie in Ligroïn.

Die Stellung der „Acetyl"-Gruppe zu der „CH_2CN" Gruppe wurde durch die Oxydation mit Kalium-

permanganat in schwefelsaurer Lösung und mit einer 30 % Wasserstoffsuperoxydlösung in alkalischer Lösung bestimmt. Ich erhielt die p-Phtalsäure.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1555 g Substanz gaben 0,0760 g H_2O und 0,4312 g CO_2; 0,0084 g H und 0,1176 g C; 5,4 % H und 75,62 % C.

0,2009 g Substanz gaben: 0,0950 g H_2O und 0,5580 g CO_2; 0,0106 g H und 0,1522 g C; 5,27 % H und 75,75 % C.

Stickstoffbestimmung:

0,2110 g Substanz gaben: bei 16 ° C. und 762 mm = 16,1 ccm N = 8,9 % N.

0,1986 g Substanz gaben: bei 16 ° C. und 758 mm = 15,1 ccm N = 8,84 % N.

Berechnet für

$CH_3 CO C_6 H_4 CH_2 CN = C_{10} Hg ON = 159$ Molekulargew.

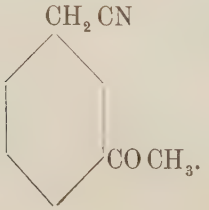
C % = 75,47 H % = 5,66 N % = 8,8.

Gefunden:

C % = 75,7 H % = 5,3 N % = 8,9.

C % = 75,6 H % = 5,4 N % = 8,8.

2. m-Acetylbenzylcyanid.



Das in die Tonteller eingedrungene Öl extrahierte ich mit Benzol am Rückflußkühler. Nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade hinterblieb ein helles, etwas gelbliches Öl, das nicht mehr erstarrte. Bei gewöhnlichem Druck ließ sich dieser Körper unzersetzt destillieren, wobei der Siedepunkt bei 327—331 ° C. lag. Das spezifische Gewicht des reinen m-Acetylbenzylcyanids wurde zu 1,109 bei 20 ° C. gefunden. Der Brechungsindex war $n_D = 1{,}5418$ und 1,5419 bei 20 ° C.

Die Oxydationen mittelst Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung ergaben die m-Phtalsäure.

Die ölige m-Verbindung löste sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, dagegen war sie unlöslich in Ligroïn.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1501 g Substanz gaben: 0,0715 g H_2O und 0,4169 g CO_2; 0,0079 g H und 0,1137 g C; 5,28 % H und 75,75 % C.

Stickstoffbestimmung:

0,4995 g Substanz gaben bei 24 ° C und 754 mm = 41,0 ccm N = 9,12 % N.

Berechnet für $m\text{-}CH_3COC_6H_4CH_2CN = C_{10}H_9ON = 159$:

C % = 75,47 H % = 5,66 N % = 8,8.

Gefunden:

C % = 75,75 H % = 5,28 N % = 9,1.

Aus 50 g Benzylcyanid erhielt ich 23 g p- und m-Acetylbenzylcyanid.

p-Verbindung: 14 g = 28 %

m „ 9 g = 18 %

p + m-Verbindung: 23 g = 46 % Ausbeute.

3. p-Acetylphenylessigsäure.

$$CH_3\overset{1.}{C}OC_6H_4CH_2\overset{4.}{C}OOH.$$

Diese Säure, die von Kunckell und Klewitz[1] durch Verseifung des Aethylesters hergestellt worden ist, erhielt ich aus dem Nitril des p-Acetylbenzylcyanids, ebenfalls durch Verseifung.

0,5 g p-Acetylbenzylcyanid wurden mit 10 ccm rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr auf 120 bis 130° C. ungefähr 3—4 Stunden erhitzt. Schon beim Erkalten des Rohres kristallisierte ein Teil der Säure in kleinen gelben Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 77° C. hatten; beim Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser fiel ein dicker Kristallbrei aus. Nun wurde auf dem Wasserbade dieser Kristallbrei so lange mit Wasser erhitzt, bis sich alles gelöst hatte, dann fielen beim langsamen Erkalten aus der salzsauren Lösung kleine gelbe Nädelchen aus, die jetzt den Schmelzpunkt 114—116° C. hatten. Mehrere Male aus Benzol umkristallisiert, erhielt ich die Säure ganz rein mit dem Schmelzpunkte 116° C.

Die Säure löste sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und in kochendem Wasser. In Ligroïn und in Säuren war sie unlöslich.

Die Oxydation, die mit Kaliumpermanganat ausgeführt wurde, ergab die 1.4-Phtalsäure.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,2281 g Substanz gaben 0,1216 g H_2O und 0,5605 g CO_2; 0,0135 g H und 0,1528 g C; 5,9% H und 66,99% C.

[1] Ber. 38, 2609 (1905).

Berechnet für

$CH_3CO\,C_6H_4\,CH_2COOH = C_{10}H_{10}O_3 = 178$ Mlkgew.:

5,7 % H 67,4 % C.

Gefunden:

5,9 % H 67,0 % C.

4. Kupfersalz der p-Acetylphenylessigsäure.

$$\begin{matrix} CH_3^{1.}CO\,C_6H_4\,CH_2^{4.}COO \\ CH_3\,CO\,C_6H_4\,CH_2\,COO \end{matrix}\!\!>Cu + 5\,H_2O.$$

Zur Darstellung dieses Salzes löste ich die p-Acetylphenylessigsäure in Wasser auf und gab etwas mehr als die berechnete Menge Kupferkarbonat hinzu. Ich kochte dieses Gemisch einige Zeit auf, filtrierte von dem überschüssigen Kupferkarbonat ab und dampfte die wässerige etwas bläulich gefärbte Lösung bis zur beginnenden Kristallisation ein. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit schied sich das Kupfersalz in schönen blauen, festen Kristallen aus.

Beim Erhitzen auf 100 ° C. spaltete sich Wasser ab und zwischen 190—191 ° C. trat Zersetzung ein.

Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich; hieraus scheidet es sich in schönen Kristallen aus.

Wasserbestimmung:

0,0976 g gaben 0,0169 g H_2O 17,3 % H_2O.

Dieses Resultat entspricht dem Kupfersalz mit „$5\,H_2O$“.

Kupferbestimmung:

0,0976 g Substanz gaben 0,0152 g $CuO = 0{,}0121$ g Cu 12,39 % Cu.

Berechnet für $\begin{matrix} CH_3CO\,C_6H_4\,CH_2\,COO \\ CH_3CO\,C_6H_4\,CH_2\,COO \end{matrix}\!>\!Cu\cdot 5\,H_2O =$

$C_{20}H_{18}O_6Cu\cdot 5\,H_2O = 507$ Mlkg.:

17,75 % H_2O 12,42 % Cu.

Gefunden: 17,3 % H_2O 12,39 % Cu.

5. Phenylhydrazon des p-Acetylbenzylcyanids.

$$CH_3\overset{1.}{C}C_6H_4\overset{4.}{C}H_2CN$$
$$\|$$
$$N\cdot NHC_6H_5.$$

Zur Darstellung des Hydrazons erhitzte ich p-Acetylbenzylcyanid mit Phenylhydrazin; hierbei spaltete sich sofort Wasser ab. Nach dem Abkühlen versetzte ich das Reaktionsgemisch mit Essigsäure und viel Wasser und schüttelte tüchtig durch. Dabei schied sich das gesuchte Hydrazon in rötlichen Flocken aus.

Umkristallisiert aus Alkohol, bildete es schöne rote Kristalle mit dem Schmelzpunkte 112—114° C., die nicht luftbeständig waren.

Dieses Kondensationsprodukt war ferner in Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich; dagegen unlöslich in Ligroïn.

Stickstoffbestimmung:

0,0750 g Substanz gaben bei 23° C. und 769 mm = 11,2 ccm N = 17,02 N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1301 g Substanz gaben 0,0681 g H_2O und 0,3685 g CO_2; 0,00757 g H und 0,1005 g C; 5,82 % H und 76,9 % C.

Berechnet für

$$CH_3C(=NNHC_6H_5)C_6H_4CH_2CN = C_{16}H_{15}N_3 = 249 \text{ Mlkg.}:$$

6,02 % H 77,01 % C 16,86 % N.

Gefunden:

5,8 % H 76,9 % C 17,0 % N.

6. Oxim des p-Acetylbenzylcyanids.

$$CH_3C(=NOH)C_6H_4CH_2CN$$

Ich löste das Keton in wenig Alkohol und andererseits stellte ich mir eine Hydroxylaminlösung her. Beide Lösungen gab ich zusammen und machte sie mit Sodalösung alkalisch. Dann kochte ich kurze Zeit auf und versetzte nach dem Erkalten der Lösung bis zur eintretenden Trübung mit Wasser.

Hieraus kristallisierten kleine Würfel mit dem Schmelzpunkte 112° C. Ich löste sie nochmals in Benzol auf und erhielt nun kleine durchsichtige Würfel, die bei 123° C. schmolzen; schon bei 120° C. begannen die Kristalle zu sintern.

In Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig konnte ich diese kleinen Würfel in Lösung bringen; etwas schwerer und erst beim Erwärmen lösten sie sich in Benzol. In Wasser und Ligroïn waren sie dagegen ganz unlöslich.

Stickstoffbestimmung:

0,1252 g Substanz gaben bei 25 ° C. und 766 mm = 17,8 ccm N. 15,99 % N.

$$CH_3\overset{NOH}{\overset{\|}{C}}C_6H_4CH_2CN = C_{10}H_{10}ON_2$$ – 174 Mlkg.:

Berechnet für 16,09 % N.

Gefunden: 15,9 % N.

7. Hydrazon des p-Acetylbenzylcyanids.

$$p.CH_3CC_6H_4CH_2CN$$

$$N{\cdot}NH_2.$$

Eine alkoholische Lösung des p-Acetylbenzylcyanids erwärmte ich mit Hydrazinhydrat so lange, bis sich alles gelöst hatte. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel ein gelber Körper in Flocken aus, den ich abfiltrierte und tüchtig mit essigsaurem Wasser auswusch. Nach dem Trocknen auf Ton löste ich ihn in heißem Alkohol auf. Beim Erkalten desselben erhielt ich die Substanz in kleinen Kristallen mit dem Schmelzpunkt 181 ° C.

Denselben Schmelzpunkt dieser Kristalle erhielt ich durch Umkristallisieren aus Benzol und Chloroform. In Äther, Ligroïn und Wasser löste sich dieses Hydrazon nicht.

Stickstoffbestimmung:

0,1532 g Substanz gaben bei 18 ° C. und 762 mm = 32,2 ccm N 24,2 % N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1754 g Substanz gaben 0,1028 g H_2O und 0,4451 g CO_2; 0,0114 g H und 0,1213 g C; 6,51 % H und 69,14 % C.

$$\text{Berechnet für } CH_3\overset{\overset{N\cdot NH_2}{\|}}{C}\cdot C_6H_4CH_2CN = C_{10}H_{11}N_3 = 173 \text{ Mlkg.:}$$

6,36 % H 69,36 % C 24,28 % N.

Gefunden:

6,5 % H 69,1 % C 24,2 % N.

8. p-Acetyl-monobrombenzylcyanid.

$CH_3COC_6H_4CHBrCN$.

Die Ersetzung eines Wasserstoffatomes in der CH_2CN-Gruppe von p-Acetylbenzylcyanid durch Brom erfolgte auf folgende Weise:

Ein Gramm p-Acetylbenzylcyanid löste ich in Chloroform und ließ etwas mehr als die berechnete Menge Brom langsam zutropfen. Die Reaktion trat bald unter Selbsterwärmung ein und die Lösung zeigte von dem überschüssigem Brom schwache Rötung. Nach Beendigung der von selbst eingetretenen Reaktion verjagte ich auf dem Wasserbade das nicht in Reaktion getretene Brom und engte zugleich das Reaktionsgemisch etwas ein. Nach einigem Stehen schied sich beim Erkalten ein gelbliches Öl ab, das von der darüber befindlichen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt wurde. Um Verunreinigungen aus dem gelblich-braunen

Öl zu entfernen, übergoß ich diese in Äther schwer lösliche Verbindung mit wenig Äther und verrieb sie einige Zeit damit tüchtig. Den Äther abgegossen und auf Tonteller getrocknet, zeigte der noch unreine Körper den Schmelzpunkt 160° C.

Erhitzte ich höher, so zersetzte sich die Verbindung unter Gasentwiklung bei 170° C. Beim Umkristallisieren aus Benzol und Ligroïn erhielt ich die Verbindung in feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 161° C. lag.

Der bromierte Körper löste sich ferner unzersetzt in Alkohol, etwas schwerer schon in Chloroform und Äther; dagegen unlöslich blieb er in Ligroïn.

Daß das Brom in die Seitenkette „CH_2CN“ eingetreten war, konnte ich durch die Oxydation des erhaltenen Körpers mit Kaliumpermanganat-Lösung in verdünnter Schwefelsäure nachweisen. Ich erhielt auch hier die 1·4 Phtalsäure.

Brombestimmung:

0,0309 g Substanz gaben 0,0248 g AgBr; 0,0103 g Br; 33,33 % Br.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1121 g Substanz gaben 0,0372 g H_2O und 0,2082 g CO_2; 0,0041 g H und 0,05678 g C.

Berechnet für

$CH_3CO\,C_6H_4\,CH\,Br\,CN = C_{10}H_8ONBr = 238$ Mlkg.:

3,36 % H 50,65 % C 33,61 % Br.

Gefunden:

3,68 % H 50,6 % C 33,3 % Br.

9. p-Acetyl-β-äthylaminbenzol.

$$CH_3\overset{1.}{C}OC_6H_4CH_2\overset{4.}{C}H_2NH_2.$$

Um das p-Acetylbenzylcyanid in sein Amin überzuführen, löste ich dasselbe in Alkohol auf und gab zu dieser Lösung im Überschuß fein verteiltes Zinn und Essigsäure. Dieses Gemisch erhitzte ich nun auf dem Wasserbade am Rückflußkühler ungefähr zwei Tage lang.

Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schied sich ein Teil des Zinns als Doppelsalz in schönen, glänzenden Nadeln aus; dagegen ein anderer Teil blieb im Alkohol gelöst, aus diesem fällte ich mittelst Schwefelwasserstoff das Zinn als Zinnsulfid. Nun filtrierte ich von dem Niederschlag ab und verjagte auf offener Flamme durch Erhitzen den Schwefelwasserstoff. Um das nicht veränderte Acetylbenzylcyanid in Lösung zu bringen, machte ich die essigsaure Flüssigkeit alkalisch und schüttelte dieselbe im Scheidetrichter mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbliches Öl zurück, das durch Destillation gereinigt wurde und unter gewöhnlichem Druck bei 300—305° C. unzersetzt siedete.

Trotz vieler Lösungsversuche in Alkohol, Äther, Benzol und Ausfällen mittelst Ligroïn konnte ich diesen öligen Körper nicht kristallinisch erhalten.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1501 g Substanz gaben 0,1107 g H_2O und 0,4033 g CO_2; 0,0123 g H und 0,1099 g C; 8,19 % H und 73,28 % C.

Berechnet für

$CH_3CO\,C_6H_4\,CH_2\,CH_2\,NH_2 = C_{10}H_{13}ON = 163$ Mlkg.

7,97 % H 73,62 % C.

Gefunden: 8,1 % H 73,3 % C.

10. Das salzsaure Salz des p-Acetyl-β-äthylaminbenzol.

$CH_3CO\,C_6H_4\,CH_2\,CH_2\,NH_2\,HCl$.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes übergoß ich entweder das p-Acetyl-β-äthylaminbenzol mit starker Salzsäure und ließ dieses Gemisch einige Zeit stehen, dann schied das salzsaure Salz des Amins als weißes Pulver aus, das den Schmelzpunkt 144—146° C. zeigte, oder ich löste das p-Acetyl-β-äthylaminbenzol in absolutem Äther auf und leitete einen langsamen Strom getrocknetes Salzsäuregas in die Lösung ein. Bald nach der Sättigung mit Salzsäure fiel ebenfalls ein weißer Körper pulverförmig aus, dessen Schmelzpunkt 146° C. war.

Umkrystallisiert aus Benzol und Ligroïn zeigten die kleinen dicken Kristalle den Schmelzpunkt 146° C. Dagegen aus Chloroform und Ligroïn umkristallisiert sinterten sie bei 135° C. schon zusammen und waren vollkommen erst bei 147° C. geschmolzen. Außerdem war das salzsaure Salz noch in Alkohol und Eisessig löslich; unlöslich dagegen in Äther und Ligroïn.

Stickstoffbestimmung:

0,1432 g Substanz gaben bei 16° C und 752 mm = 8,9 ccm N; 7,14 % N.

Chlorbestimmung:

0,1665 g Substanz gaben 0,1174 g AgCl; 0,0290 g Cl; 17,41 % Cl.

Berechnet für

$CH_3CO\,C_6H_4CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl = C_{10}H_{14}ONCl = 199{,}5$ Mlkg.

7,02 % N 17,79 % Cl.

Gefunden: 7,1 % N 17,4 % Cl.

11. p-Acetylisonitrosobenzylcyanid.

$$CH_3\overset{1.}{C}O\,C_6H_4\overset{4.}{C}=NOH\cdot CN.$$

Mit einem Überschuß an Amylnitrit gab ich die alkoholische Lösung von p-Acetylbenzylcyanid zusammen, erhitzte dieses Gemisch auf dem Wasserbade und fügte zu der noch heißen Lösung eine frisch bereitete Natriumalkoholatlösung. Die Flüssigkeit färbte sich dadurch sofort dunkelrot. Erst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade trat die Reaktion unter Gasentwicklung ein, die im Laufe des Erhitzens auch nicht viel stärker wurde. Die Farbe des Reaktionsgemisches wurde etwas heller und es setzte sich das Natriumsalz der Nitrosoverbindung am Boden des Gefäßes ab. Mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wurde das feste Natriumsalz zersetzt und es trat an dessen Stelle ein dunkelrotes Öl, das ich leicht im Scheidetrichter von der darüber befindlichen Flüssigkeit trennen konnte. Den noch im Öl vorhandenen Amylalkohol konnte ich leicht durch Erhitzen entfernen. Das zurückbleibende Öl nahm ich nun in Äther, worin es sich mit roter Farbe auflöste, auf und kochte mit

Tierkohle noch einige Minuten am Rückflußkühler. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein gelblich roter Körper zurück, den ich noch vom unzersetzten p-Acetylbenzylcyanid durch Schütteln mit Benzol befreite und somit erhielt ich die reine Nitrosoverbindung, die sich zwischen 167—170° C. zersetzte.

In Kristallen konnte diese Nitrosoverbindung nicht abgeschieden werden, trotzdem sie sich in Alkohol, Äther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge leicht löste, und in Benzol, Ligroïn und Säuren unlöslich war.

Stickstoffbestimmung:

0,1811 g Substanz gaben bei 17°C. und 760 mm = 23,0 ccm N; 14,74% N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1322 g Substanz gaben 0,0522 g H_2O und 0,3079 g CO_2; 0,0058 g H und 0,0839 g C; 4,4% H und 63,5% C.

Berechnet für

$CH_3COC_6H_4C:NOH\cdot CN = C_{10}H_8O_2N_2 = 188$ Mlkg.

4,26% H 63,83% C.

Gefunden: 4,4% H 63,5% C.

12. p-Benzylidenacetyl-benzylidenbenzylcyanid.

$$C_6H_5CH=HCCOC_6H_4\overset{\overset{CHC_6H_5}{\|}}{C}\cdot CN.$$

Bei der Herstellung dieses Körpers stellte sich heraus, daß nicht nur die beiden Wasserstoffatome der

„CH_2CN"-Gruppe mit dem Sauerstoff des Benzaldehyds unter Wasseraustritt in Reaktion traten, wie bei der Kondensation von Benzylcyanid mit Benzaldehyd, sondern daß außerdem noch ein zweites Molekül des Aldehyds mit dem Acetylrest des p-Acetylbenzylcyanids reagierte, indem zwei Wasserstoffatome der „CH_3CO-Gruppe" mit dem Sauerstoff des betreffenden Aldehyds als Wasser austraten und somit ein zweites Molekül Benzaldehyd sich mit der p-Verbindung kondensierte.

Der Umsetzungsprozeß verlief nach folgender Gleichung:

$$\underline{H_2}CHCOC_6H_4\underline{CH_2}CN + C_6H_5CH\underline{O} + C_6H_5CH\underline{O} = \begin{matrix} H_5C_6\cdot CH \\ \| \\ C_6H_5CH=CH\cdot COC_6H_4C\cdot CN \end{matrix} + 2H_2O.$$

Die berechnete Menge der p-Verbindung gab ich mit dem betreffenden Anteil Benzaldehyd im geringen Überschuß in einem kleinen Rundkolben zusammen und fügte etwas absoluten Alkohol hinzu. Zu diesem erwärmten Gemisch ließ ich langsam eine frisch bereitete alkoholische Lösung von Natriumaethylat hinzufließen. Dabei fiel ein tiefdunkelroter Körper aus, der sich in dem Alkohol zum Teil löste. Ich erhitzte nun dieses Reaktionsgemisch am Rückflußkühler und auf dem Wasserbade noch 2 Stunden lang, goß dann von dem sich abgeschiedenen festen Körper ab und behandelte beide Teile, den in Alkohol gelösten wie den festen, mit verdünnter Salzsäure. Bald trat ein Farbenumschlag ein und aus der alkoholischen Lösung fiel ein

rotbrauner Körper in Flocken aus, während die feste Masse ebenfalls eine rotbraune Farbe annahm.

Durch die Verbrennungen konnte ich feststellen, daß die durch Salzsäure veränderte Masse, wie der aus der alkoholischen Lösung ebenfalls mit Salzsäure gefällte amorphe Körper dieselben Substanzen waren.

Um den noch vorhandenen Benzaldehyd zu entfernen, schüttelte ich beide Niederschläge mit einer Natriumbisulfitlösung. Der nicht in Reaktion getretene Benzaldehyd ging mit dem „Natriumbisulfit" eine lösliche Verbindung ein, während das Kondensationsprodukt zurückblieb, das ich tüchtig mit warmem Wasser reinigte.

Kristallinisch konnte ich die Substanz nicht erhalten, trotzdem ich alle möglichen Lösungsmittel dazu in Anwendung brachte. Ich reinigte die Substanz einige Male durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit wenig Ligroïn und erhielt dadurch einen schönen rötlich-gelben, amorphen Körper, der sich gegen 160° C. unter Gasentwicklung zersetzte.

Das Kondensationsprodukt war ferner in Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich; dagegen schwerer in Alkohol und erst beim Kochen in Ligroïn; in Äther war die Substanz so gut wie unlöslich.

Stickstoffbestimmung:

0,1918 g Substanz gaben bei 13° C. und 756 mm = 6,8 ccm N; 4,16 % N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,0942 g Substanz gaben 0,0047 g H_2O und 0,2978 g CO_2; 0,0005 g H und 0,0812 g C.; 5,3 % H und 86,19 % C.

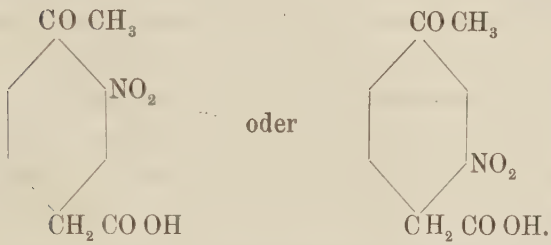
Berechnet für

$$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_4\overset{\overset{\displaystyle CHC_6H_5}{\|}}{C}CN \rightarrow C_{24}H_{17}NO \rightarrow 335 \text{ Mlkg.}$$

5,10 % H; 85,97 % C; 4,18 % N.

Gefunden: 5,3 % H; 86,2 % C; 4,1 % N.

13. 1-Acetyl, 2(3)-Nitro-4-Phenylessigsäure.



Zur Darstellung dieses Körpers übergoß ich das p-Acetylbenzylcyanid mit rauchender Salpetersäure und erwärmte dieses Gemisch ein wenig auf offener Flamme. Die Reaktion begann sofort und wurde auch ohne weiteres Erhitzen fortgesetzt. Nach Beendigung dieser äußerst heftigen Einwirkung erhitzte ich noch einige Minuten, um die Reaktion zu Ende zu führen. Dann ließ ich in dünnem Strahle das Einwirkungsprodukt in kaltes Wasser fließen. Nun schied sich ein Körper in gelblichen Flocken aus.

Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Tontellern kristallisierte ich diese Substanz aus Äther um und erhielt einen etwas gelblichen Körper in feinen, kleinen Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 116—118° C. (unter Zersetzung) lag. Denselben Schmelzpunkt hatten diese Nadeln aus Benzol und Ligroïn umkristallisiert.

Sehr leicht löste sich der entstandene Nitrokörper in Alkohol, etwas schwerer in Eisessig. In Alkalien, z. B. in Natronlauge und kohlensaurem Natrium sowie in Ammoniak löste sich die Verbindung rotviolett bis rot auf. Dagegen war die nitrierte Substanz in Ligroïn und Säuren vollständig unlöslich.

Die Verbrennungen, wie die Oxydationen mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung und mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zeigten, daß außer dem Eintritt einer Nitro-Gruppe in den Kern, die Nitrilgruppe auch verseift worden war.

Die Oxydationen ergaben die 2-Nitro 1·4-Phtalsäure. Damit ist jedoch noch nicht erwiesen, zu welcher Gruppe, ob „$CH_3\,CO$"- oder „$CH_2\,CN$"-Gruppe, die „NO_2"-Gruppe orthoständig ist.

Stickstoffbestimmung:

0,1811 g Substanz gaben bei 18° C. und 759 mm = 6,4 ccm N 5,98 % N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,2012 g Substanz gaben 0,0696 g H_2O und 0,3989 g CO_2; 0,00773 g H und 0,10879 g C.; 3,84 % H und 54,07 % C.

Berechnet für:

$$C_6H_3\begin{cases} CO\,CH_3 & 1 \\ NO_2 & 2\,(3) = C_{10}H_9O_6N = 223 \text{ Mlkg.} \\ CH_2\,CO\,OH & 4 \end{cases}$$

	4,03 % H	53,81 % C.	6,27 % N.
Gefunden:	3,8 % H	54,0 % C.	6,0 % N.

14. m-Acetylphenylessigsäure.

$m\text{-}CH_3\,CO\,C_6\,H_4\,CH_2\,CO\,OH.$

Die Verseifung des m-Acetylbenzylcyanids geschah ebenfalls im Rohr, wie bei der p-Verbindung, jedoch ließ ich die Temperatur bis 150° C. steigen. Beim Verdunsten des Rohrinhaltes im Vacuumexsikkator blieb eine undurchsichtige, nicht kristallinische, aber feste Masse zurück, neben schön ausgebildeten Kristallen, die als Ammoniumchlorid erkannt wurden.

Die undurchsichtige, feste Masse löste ich nun am Rückflußkühler in Benzol und kochte diese Lösung kurze Zeit mit Tierkohle. Zu der noch warmen, abfiltrierten Benzollösung gab ich wenig Ligroïn bis zur eintretenden Trübung und ließ dann stehen. Im Laufe des Tages schied sich ein fein kristallinisches, gelbes Pulver aus mit dem Schmelzpunkt 89—91° C. Durch ein nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Ligroïn stieg der Schmelzpunkt der schneeweißen, kleinen Blättchen auf 97—98° C.

Die entstandene m-Acetylphenylessigsäure löste sich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, etwas schwerer in Wasser und Benzol; dagegen war sie in Ligroïn unlöslich.

Bei einem zweiten Versuche, die m-Säure herzustellen, erhitzte ich wiederum im Rohr, jedoch nur auf 100° C. im Wasserbade 12 Stunden lang. Nach dem Erkalten spülte ich das Reaktionsgemisch mit ziemlich warmem Wasser aus dem Rohr, wobei sich die salzsaure Lösung durch etwas Ausscheiden der freien Säure trübte.

Nach dem Ausäthern kochte ich wiederum mit Tierkohle auf und ließ nach dem Abfiltrieren den Äther verdunsten. Dabei schied sich ein gelblicher Körper mit dem Schmelzpunkt 94° C. aus. Durch Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt bis auf 98° C.

Lösungsverhältnisse der Säure in Wasser: 0,08 g Säure lösten sich in 30 ccm Wasser von 11,5° C.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1560 g Substanz gaben 0,0838 g H_2O und 0,3850 g CO_2; 0,0093 g H und 0,1050 g C.; 5,9 % H und 67,3 % C.

Berechnet für

$CH_3COC_6H_4CH_2COOH = C_{10}H_{10}O_3 = 178$ Mlkg.:

5,7 % H; 67,4 % C.

Gefunden: 5,9 % H; 67,3 % C.

15. m-Acetylphenylessigsäureaethylester.

$m\text{-}CH_3COC_6H_4CH_2COOC_2H_5$

Bei der Herstellung des p-Acetylphenylessigsäureaethylesters aus dem Phenylessigsäureaethylester und Acetylbromid nach „Friedel und Crafts", der zuerst von Kunckell und Klewitz entdeckt wurde, erhielt ich neben der festen p-Verbindung einen öligen Teil, der im Vacuum bei 17 mm und 180—188° C. als hellgelbes, ziemlich dickes Öl überging. An der Luft wie in der Kälte erstarrte dieses Öl nicht.

Es löste sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, war dagegen in Ligroïn unlöslich.

Dieses Produkt, mit Kaliumpermanganat oxydiert, ergab die m-Phtalsäure.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1644 g Substanz gaben 0,0963 g H_2O und 0,4198 g CO_2; 0,0107 g H und 0,11449 g C.; 6,51% H und 69,64% C.

Berechnet für

$CH_3CO\,C_6H_4\,CH_2CO\,OC_2H_5 = C_{12}H_{14}O_3 = 206$ Mlkg.:

6,79% H; 69,9% C.

Gefunden: 6,5% H; 69,6% C.

16. Kupfersalz der m-Acetylphenylessigsäure.

$$\begin{matrix} CH_3\overset{1.}{C}O\,C_6H_4\overset{3.}{C}H_2COO \\ CH_3\overset{1.}{C}O\,C_6H_4\overset{3.}{C}H_2COO \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Cu$$

Dieses Kupfersalz wurde analog dem Kupfersalz der p-Säure durch Kochen der Säure mit aufgeschlemmtem Kupferkarbonat hergestellt. Die wässerige, etwas bläuliche Lösung wurde fast bis zur Trockene eingedampft, alsdann schieden sich im Laufe des Tages hellblaue Kristalle aus.

Dieses Salz zersetzte sich bei 98—99° C.

Kupferbestimmung:

0,1012 g Substanz gaben 0,0190 g CuO; 0,0151 g Cu; 14,9% Cu.

Berechnet für

$$\begin{matrix} CH_3CO\,C_6H_4\,CH_2\,COO \\ CH_3CO\,C_6H_4\,CH_2\,COO \end{matrix}\!\!>\!Cu = C_{20}H_{18}O_6Cu = 417\ \text{Mlkg.:}$$

15,1 % Cu.

Gefunden: 14,9 % Cu.

17. Das Phenylhydrazon des m-Acetylbenzylcyanids.

$$(1)\ CH_3\,\overset{\overset{N\,NH\,C_6H_5}{\|}}{C}\,C_6H_4\,\overset{(3)}{CH_2}\,CN.$$

Auch das m-Acetylbenzylcyanid ging mit dem Phenylhydrazin eine Verbindung ein, die ebenfalls an der Luft sehr unbeständig war; sie zersetzte sich unter Bräunung.

Wie bei der p-Verbindung erhitzte ich das m-Acetylbenzylcanid mit einem geringen Überschuß Phenylhydrazin im Reagensglase. Die ölige m-Verbindung löste sich sofort in dem Phenylhydrazin auf und unter Wasserabspaltung, das sich am oberen, kalten Teile des Reagensglases wieder kondensierte, trat die Reaktion ein, die viel energischer war, als bei der Kondensation von p-Acetylbenzylcyanid und Phenylhydrazin. Auch ohne weiteres Erhitzen ging die Reaktion weiter.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und Essigsäure versetzt, nun schied sich das gewünschte Hydrazon in gelblichen Flocken ab. Von der sauren Flüssigkeit abfiltriert wurde es in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung

kristallisierte das Hydrazon in kleinen, gelblichen Nadeln aus. Nochmals aus Äther umkristallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 114° C.

Außerdem konnte ich diese Substanz leicht durch Benzol in Lösung bringen, während in Ligroïn sie vollkommen unlöslich war.

Stickstoffbestimmung:

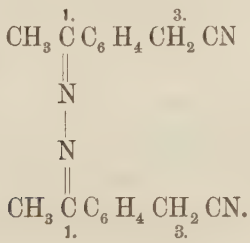
0,1150 g Substanz gaben bei 25° C. und 767 mm = 16,9 ccm N; 16,6 % N.

Berechnet für $CH_3C \cdot C_6H_4CH_2CN$ / $N\,NH\,C_6H_5$ $= C_{16}H_{15}N_3 = 249$ Mlkg.:

16,86 % N.

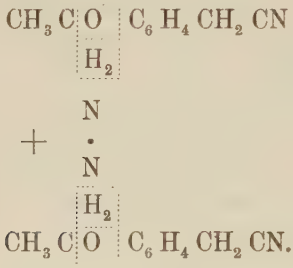
Gefunden: 16,6 % N.

18. Ketazin des m-Acetylbenzylcyanids.



Während ein Molekül der p-Verbindung sich mit einem Molekül Hydrazinhydrat unter Wasserabspaltung zu der schon früher beschriebenen Verbindung kondensierte, traten dagegen zwei Moleküle des m-Acetylbenzylcyanids, wie das „Aceton", nur mit einem Molekül

Hydrazinhydrat unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zu einem „Ketazin“ zusammen:



Erhitzte ich das m-Acetylbenzylcyanid mit Hydrazinhydrat im geringen Überschuß, bis sich alles gelöst hatte, und säuerte dann dieses Einwirkungsprodukt mit Essigsäure an, so fiel beim Erkalten der Lösung nichts aus, im Gegensatze zu der p-Verbindung. Erst beim Verdünnen mit Wasser zeigten sich gelbe Flocken, die abfiltriert und auf Tonteller getrocknet wurden.

Aus Alkohol umkristalliert, erhielt ich nur einen amorphen Körper, der bei 92° C. sinterte und bei 95° C. vollkommen geschmolzen war. Eine Benzollösung der Substanz kochte ich längere Zeit mit Tierkohle, filtrierte ab und versetzte das gelbliche Filtrat mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung. Nochmals bis zur Klärung der Flüssigkeit erhitzt, ließ ich ungefähr einen Tag stehen. Ich erhielt dadurch feine zitronengelbe Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 95° C. lag. Das Ketazin löst sich außerdem noch leicht in Äther, Chloroform und Eisessig. In Ligroïn ist der Körper nur sehr schwer löslich und scheidet sich aus diesem

Lösungsmittel als gelbes Öl, das auch nach längerem Stehen nicht fest wird.

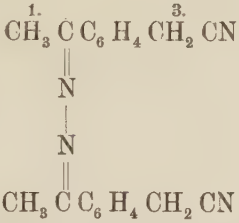
Stickstoffbestimmung:

0,0520 g Substanz gaben bei 13° C. und 759 mm = 7,8 ccm N; 17,76 % N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1450 g Substanz gaben 0,0765 g H_2O und 0,4070 g CO_2; 0,0085 g H und 0,1110 g C.; 5,89 % H und 76,62 % C.

Berechnet für



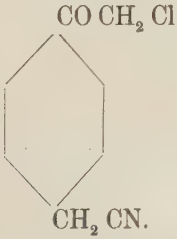
$CH_3 C C_6 H_4 CH_2 CN =$

$C_{20} H_{18} N_4 = 314$ Mlkg.

5,7 % H 76,4 % C. 17,8 % N.

Gefunden: 5,9 % H 76,6 % C. 17,7 % N.

19. p-Chloracetylbenzylcyanid.



Bei der Kondensation von Benzylcyanid mit Chloracetylchlorid nach „Friedel-Crafts“ gelang es mir, die

drei Isomeren, das p-, m- und o-Chloracetylbenzylcyanid zu isolieren.

Ich ließ, wie mit Acetylbromid, dieselben Gewichtsmengen der aufeinander wirkenden Chemikalien:

15 g Benzylcyanid,
30 g Chloracetylchlorid,
ca. 25 g Schwefelkohlenstoff,
30 g Aluminiumchlorid,

im Sonnenlichte reagieren. Die Reaktion war bei weitem heftiger, als beim Acetylbromid; ich mußte daher das feinverteilte Aluminiumchlorid in möglichst kleinen Portionen unter Umschütteln langsam zugeben und jedes Mal die Beendigung der Reaktion abwarten. Es trat starke Chlorwasserstoffentwicklung ein und das Reaktionsgemisch teilte sich ebenfalls in zwei Schichten, wovon die untere eine dunkelbraune Farbe annahm und dickflüssig wurde. Nach 3—4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzte ich das Aluminiumdoppelsalz, nach Abgießen des Schwefelkohlenstoffs, durch Eingießen in mit Salzsäure versetztes Eiswasser. Es schied sich ein dunkles Öl am Boden des Gefäßes ab, das zum größten Teil fest wurde. Von der salzsauren Lösung durch Filtrieren befreit, nahm ich den festen wie öligen Teil in Äther auf und kochte nochmals mit Tierkohle. Beim Verdunsten des Äthers kristallisierte das p-Chloracetylbenzylcyanid, in feinen, etwas gelblichen Nadeln aus, während ein anderer Teil als Öl zurückblieb. Durch Aufstreichen auf Tonteller trennte ich den festen Körper von dem öligen Bestandteile.

Umkristallisiert zeigte das p-Chloracetylbenzylcyanid den Schmelzpunkt 93° C. Durch öfteres Umkristallisieren aus Benzol und Ligroïn änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Die langen, gelblichen Nadeln, die einen stechenden Geruch besaßen und von ätzender Wirkung waren, lösten sich leicht in Äther, Alkohol und Benzol; sehr schwer in Ligroïn.

Stickstoffbestimmung:

0,1580 g Substanz gaben bei 23° C. und 761 mm = 10,2 ccm N; 7,37 % N.

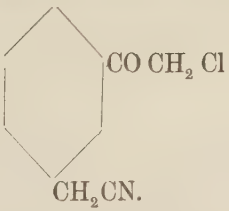
Berechnet für

$CH_2 Cl CO C_6 H_4 CH_2 CN = C_{10} H_8 O Cl N = 193,5$ Mlkg.

7,3 % N.

Gefunden: 7,2 % N.

20. m-Chloracetylbenzylcyanid.



Das bei Gewinnung vorstehenden Produktes in den Tonteller eingesogene Öl extrahierte ich mit Benzol, reinigte es ebenfalls durch Kochen mit Tierkohle und unterwarf es einer fraktionierten Destillation im Vacuum. Bei 25 mm Druck und bei 210—215° C. ging ein helles, gelbes Öl über, das im Laufe von einigen Tagen ungefähr zur Hälfte fest wurde. Ebenfalls durch Aufstreichen auf Tonteller vom festen

Bestandteil getrennt, destillierte ich den öligen Körper nochmals im Vacuum.

Auch jetzt, bei der zweiten Destillation, lag der Siedepunkt dieser Verbindung, die durch die nachher beschriebenen Oxydationen in m-Phtalsäure übergeführt wurde, unter 25 mm Druck bei 210—215° C. Das Öl löste sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol; unlöslich war es in Ligroïn.

Chlorbestimmung:

0,2315 g Substanz gaben 0,1700 g AgCl; 0,0424 g Cl; 18,31 % Cl.

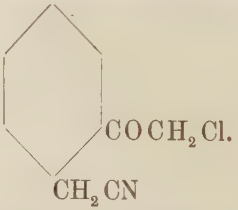
Berechnet für

$CH_2Cl\,CO\,C_6H_4\,CH_2\,CN = C_{10}H_8OClN = 193{,}5$ Mlkg.

18,31 % Cl.

Gefunden: 18,34 % Cl.

21. o-Chloracetylbenzylcyanid.



Der aus der öligen m-Verbindung sich ausscheidende Körper war das dritte Isomere, das o-Chloracetylbenzylcyanid.

Außerdem konnte ich dieses Derivat aus dem salzsauren Filtrate — Zersetzungsflüssigkeit der Aluminiumdoppelverbindungen — erhalten, das ich zu diesem Zwecke ausätherte. Nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung blieb ein helles Öl zurück, das im Laufe einiger

Zeit vollkommen erstarrte. Auf Tonteller getrocknet zeigte das Rohprodukt den Schmelzpunkt 37—38° C. Aus Äther konnte ich diesen Körper nicht reiner erhalten, er fiel stets als Öl daraus aus; dagegen durch Lösen in viel Wasser kristallisierte diese Verbindung innerhalb dreier Tage in schneeweißen, glänzenden, langen Nadeln aus. Dieselben hatten den Schmelzpunkt 47° C.; schon bei 44° C. sinterten sie zusammen.

Ebenfalls, wie schon erwähnt, erhielt ich diese o-Verbindung aus dem öligen m-Nitril, worin die o-Verbindung gelöst war. Das m- wie das o-Chloracetylbenzylcyanid gingen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck über. Während der m-Körper ölig blieb, fiel die o-Verbindung daraus als weißes, festes Pulver aus mit dem Schmelzpunkt 43° C.

Das Chloracetylbenzylcyanid war leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich; schwer, nach längerem Kochen, in viel Wasser, woraus sie beim Erkalten und nach längerem Stehen als schöne, glänzende Nadeln ausfiel, deren Schmelzpunkt bei 47° C. lag. Durch Auflösen der Substanz in wenig Eisessig und Versetzen mit Wasser erhielt ich dieselben schönen Kristalle.

Die m- wie die o-Verbindung ätzen ebenfalls die Haut und reizen die Schleimhäute in viel größerem Maße als die p-Verbindung.

Chlorbestimmung:

0,1637 g Substanz gaben 0,1210 g AgCl; 0,02993 g Cl; 18,2 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,1920 g Substanz gaben bei 12° C. und 742 mm = 11,5 ccm N; 6,93 % N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1850 g Substanz gaben 0,0715 g H_2O und 0,4191 g CO_2; 0,00794 g H und 0,1143 g C; 4,29 % H und 61,78 % C.

Berechnet für

$CH_2ClCOC_6H_4CH_2CN = C_{10}H_8OClN = 193{,}5$ Mlkg.

4,1 % H 62,0 % C 7,3 % N 18,3 % Cl.

Gefunden:

4,3 % H 61,8 % C 6,9 % N 18,2 % Cl.

Um die Stellung der „CH_2ClCO"-Gruppe zu der „CH_2CN-Gruppe nachzuweisen, oxydierte ich alle drei erhaltenen Verbindungen, die die Zusammensetzung $CH_2ClCOC_6H_4CH_2CN$ hatten, mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. Ich benutzte dazu 3 verschiedene Konzentrationen der Wasserstoffsuperoxydlösung (3 %, 15 % und 30 % Lösung) und erhielt in allen drei Fällen die gleichen Resultate.

Das Produkt bei 93° C. schmelzend wurde zur 1·4-Phtalsäure.

Das bei 47° C. schmelzend zur 1·2-Phtalsäure (214° C.), und das ölige Produkt wurde zur 1·3-Phtalsäure oxydiert.

Ich erhielt also bei der Reaktion von Benzylcyanid auf Chloracetylchlorid die drei Isomeren, das p-, m- und o-Chloracetylbenzylcyanid, nebeneinander.

Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung verfuhr ich folgendermaßen:

Die Substanz löste ich in Natronlauge und gab die betreffende Wasserstoffsuperoxydlösung im geringen Überschuß hinzu. Es fand ein Aufperlen statt, das einige Minuten andauerte; dabei entwickelte sich Ammoniak und die anfangs rotbraun gefärbte Lösung wurde hellgelb. Die Reaktion wurde dann durch Erhitzen auf freier Flamme zu Ende geführt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein gelblicher Körper aus, den ich in Äther aufnahm und zur Reinigung mit Tierkohle aufkochte. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein ziemlich weißer Körper zurück, der in diesem Falle die 1·4-Phtalsäure war.

Oxydiert man dagegen in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur, so zeigten die beiden erhaltenen Körper das Verhalten der 1·4-Phtalsäure und 1·3-Phtalsäure. Dagegen wurde die dritte Verbindung nicht in die 1·2-Phtalsäure übergeführt, sondern ich erhielt eine zweibasische Ketosäure, die später ausführlich beschrieben werden soll.

22. p-Chloracetylphenylessigsäure.

$$CH_2\,Cl\,\overset{4.}{C}O\,C_6H_4\,CH_2\,\overset{1.}{C}O\,OH.$$

Die Überführung des Nitrils in die p-Säure geschah analog der Darstellung der p-Acetylphenylessigsäure.

0,5 g p-Chloracetylbenzylcyanid und 5 ccm starke Salzsäure erhitzte ich im Bombenrohr einige Stunden

auf 120—130° C., hierbei löste sich das Reaktionsgemisch unter Braunfärbung auf. Nach dem Erkalten des Rohrinhaltes versetzte ich die salzsaure Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und kochte nochmals auf. Aus dieser Lösung kristallisierte beim Stehen an der Luft ein Körper in gelben Nadeln, dessen Schmelzpunkt zwischen 128—130° C. lag. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhielt ich die p-Chloracetylphenylessigsäure in schönen langen Nadeln, die bei 130° C. glatt zusammenschmolzen.

Dieser Körper löste sich ferner leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig und ebenfalls in Alkalien mit Gelbfärbung; dagegen unlöslich war er in Ligroïn und Säuren.

Chlorbestimmung:

0,1628 g Substanz gaben 0,1095 g AgCl; 0,0270 g Cl; 16,6 % Cl.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,2005 g Substanz gaben 0,0810 g H_2O und 0,4142 g CO_2; 0,00899 g H und 0,1129 g C; 4,48 % H und 56,39 % C.

Berechnet für

$CH_2 Cl CO C_6 H_4 CH_2 CO OH = C_{10} H_9 O_3 Cl = 212,5$ Mlkg.

4,23 % H 56,47 % C 16,7 % Cl.

Gefunden:

4,4 % H 56,3 % C 16,6 % Cl.

23. p-Chloracetylphenylessigsäureaethylester.

$$p\text{-}CH_2\,Cl\,CO\,C_6\,H_4\,CH_2CO\,OC_2\,H_5.$$

Diesen Ester stellte ich aus dem Cyanid oder der p-Säure her durch Lösen in Alkohol und Einleiten von gasförmiger Salzsäure unter Abkühlung. Nach der Sättigung der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoffsäure goß ich dieses Einwirkungsprodukt in viel kaltes Wasser, woraus sich der Ester in kleinen, glänzenden Nadeln ausschied.

Rationeller führte ich mittelst der Synthese von „Friedel-Crafts“ die Chloracetylgruppe in den Phenylessigsäureaethylester ein. Die angewendeten Mengenverhältnisse waren folgende:

5 g Phenylessigsäureaethylester,
10—12 g Chloracetylchlorid,
20 g Aluminiumchlorid.

Als Verdünnungsmittel dienten ca. 25 g wasserfreier Schwefelkohlenstoff.

Nach Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade goß ich das entstandene dunkelbraune Einwirkungsprodukt in mit Salzsäure versetztes Wasser und ließ einige Stunden stehen. Dabei wurde der größte Teil fest und ich konnte den festen vom öligen Körper leicht durch Aufstreichen auf Ton trennen.

Umkristallisiert aus Benzol oder Chloroform und Ligroïn zeigten die schönen, weiß glänzenden Kristalle den Schmelzpunkt 57 ° C. Auch durch Umkristallisieren aus Alkohol, Äther und Eisessig blieb der Schmelzpunkt dieses Esters derselbe. In Wasser und Ligroïn war er vollkommen unlöslich.

Chlorbestimmung:

0,1951 g Substanz gaben 0,1160 g AgCl; 0,0287 g Cl; 14,71 % Cl.

Berechnet für

$CH_2ClCOC_6H_4CH_2COOC_2H_5 = C_{12}H_{13}O_3Cl = 240{,}5$ Mlkg.

14,8 % Cl.

Gefunden: 14,7 % Cl.

24. p-Cyanacetyl-phenylessigsäure.

$$CH_2\overset{4}{C}NCOC_6H_4\overset{1}{C}H_2COOH$$

Der Ersatz des Chloratoms in dem p-Chloracetylbenzylcyanid durch die einwertige „CN“-Gruppe gelang mir durch Einwirkung von Cyankalium in alkoholischer Lösung. Dabei fand auch sogleich die Verseifung der „CH_2CN“-Gruppe statt.

In eine kochend heiße Lösung von 1,2 g Kaliumcyanid in wenig Wasser gab ich 2 g p-Chloracetylbenzylcyanid, in Alkohol gelöst, hinzu und erhitzte dieses Gemisch bis fast zum Kochen. Die anfangs rötliche alkoholische Lösung wurde während des Erhitzens dunkelbraun und zu gleicher Zeit schied sich „Chlorkalium“ ab.

Um das Chloratom vollständig durch die „CN“-Gruppe zu ersetzen, wurde das Reaktionsgemisch nun noch 48 Stunden auf dem Sandbade oder im Ölbade auf ca. 90° C. erhitzt.

Da der entstandene, noch in Lösung befindliche Körper nicht mit Wasserdämpfen flüchtig war, so

säuerte ich die wässerige Lösung mit Salzsäure an. Hierdurch wurde ein rotbrauner, amorpher Körper ausgefällt, den ich mit viel warmem Wasser auswusch, um noch Spuren von Cyankalium und Kaliumchlorid zu entfernen.

Durch Aufstreichen auf Ton trocknete ich den amorphen, braunroten Körper und reinigte ihn durch Lösen in Eisessig und Kochen mit Tierkohle. Nach dem Abfiltrieren bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, konnte ich nur einen hellbraunen amorphen Körper erhalten, der sich gegen 185° C. unter Gasentwicklung zersetzte. Trotz vieler Lösungsversuche mit den verschiedensten Flüssigkeiten erhielt ich diese Verbindung niemals kristallinisch.

Am leichtesten löste sich die so erhaltene Verbindung in Eisessig und Natronlauge mit roter Farbe. Erhitzte ich eine alkalische Lösung derselben auf freier Flamme, so konnte ich den Geruch nach Ammoniak, ein Zeichen der Verseifung wahrnehmen. Schwerer war diese Substanz in Alkohol und Chloroform löslich; unlöslich dagegen in Wasser, Äther, Benzol, Ligroïn, Pretoläther, Schwefelkohlenstoff und Säuren.

Stickstoffbestimmung:

0,1503 g Substanz gaben bei 11° C. und 758 mm = 8 ccm N; 6,33 % N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,2115 g Substanz gaben 0,0801 g H_2O und 0,5060 g CO_2; 0,0089 g H und 0,1380 g C; 4,2 % H und 65,2 % C.

Berechnet für

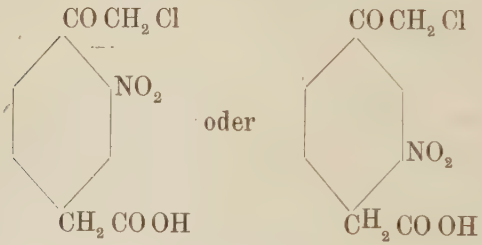
$CH_2CNCOC_6H_4CH_2COOH = C_{11}H_9O_3N = 203$ Mlkg.

4,43 % H 65,02 % C 6,8 % N.

Gefunden:

4,2 % H 65,2 % C 6,3 % N.

25. 1-Chloracetyl-2 oder (3) Nitro-4-Phenylessigsäure.



In einem Reagenzglase übergoß ich das p-Chloracetylbenzylcyanid mit rauchender Salpetersäure; es löste sich darin vollkommen auf und die Reaktion nahm durch Aufperlen ihren Anfang. Nachdem ich noch einige Minuten bei 40—50° C. auf dem Wasserbade erhitzt hatte, — die Reaktion wurde noch lebhafter — goß ich das Einwirkungsprodukt in viel kaltes Wasser. — Ich hatte darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über 50° C. stieg, da sonst leicht tiefgreifende Oxydationsprozesse eintreten konnten, die auch im Folgenden gezeigt werden sollen. —

Aus der wässerigen Lösung fiel der Nitrokörper nicht aus, wie bei der Nitrierung des p-Acetylbenzylcyanids, sondern blieb in dem Wasser gelöst. Deshalb ätherte ich diese wässerige Lösung mehrere Male aus

und erhielt beim Verdunsten des Äthers einen gelblichen festen Körper, der sich mit intensiv blauer Farbe in Natronlauge löste. Durch längeres Kochen wie durch Einleiten von Chlor verschwand diese blaue Farbe. Das Rohprodukt hatte den Schmelzpunkt 117° C.

Kristallisierte ich diesen Körper aus wenig Wasser um, so konnte ich den Schmelzpunkt der kleinen, glänzenden Nadeln auf 149° C. erhöhen.

Diese lösten sich ferner leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Wasser und Benzol. In Natronlauge, wie schon oben angegeben, waren sie mit schöner Blaufärbung, dagegen in Ammoniak mit gelber Farbe löslich. Ungelöst blieben sie in Chloroform, Ligroïn und Säuren.

Durch die Elementaranalyse konnte festgestellt werden, daß außer dem Eintritt einer Nitro-Gruppe in den Kern von p-Chloracetylbenzylcyanid zu gleicher Zeit noch die Cyangruppe verseift worden war.

Die Oxydationen mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung ergaben die 2-Nitro-1·4 Phtalsäure, die sich bei 270° C. zersetzte.

Dadurch konnte ich jedoch noch nicht die Stellung der „Nitro"-Gruppe zu den Gruppen CH_2COOH und $COCH_2Cl$ beweisen. Zu welcher von beiden Gruppen die „Nitro"-Gruppe orthoständig ist, soll in einem folgenden Versuche gezeigt werden.

Durch eine alkalische 30 % Wasserstoffsuperoxydlösung wurde die obengenannte neue Verbindung nicht verändert.

Chlorbestimmung:

0,1885 g Substanz gaben 0,1026 g AgCl; 0,0254 g Cl; 13,48 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,2467 g Substanz gaben bei 15 ° C. und 764 mm = 12,0 ccm N; 5,7 % N.

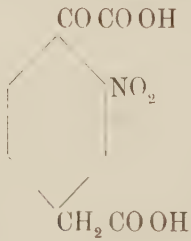
Berechnet für

$$C_6H_3\begin{cases}CO\,CH_2\,Cl\\NO_2\\CH_2\,CO\,OH\end{cases} = C_{10}H_8O_5NCl = 257{,}5\ \text{Mlkg.}$$

3,1 % H 46,6 % C 5,4 % N 13,8 % Cl.

Gefunden: 5,7 % N 13,5 % Cl.

26. p-Glyoxylnitrophenylessigsäure.



Bei einem zweiten Nitrierungsversuche des $p\text{-}CH_2\,Cl\,CO\,C_6H_4\,CH_2\,CN$ mit rauchender Salpetersäure wurde außer der Einführung von einer „Nitro"-Gruppe und Verseifung der „Nitril"-Gruppe die „$CO\,CH_2\,Cl$"-Gruppe in die „$CO\,CO\,OH$"-Gruppe übergeführt. Ich erhielt dadurch einen gelblichen Körper in kleinen Nadeln, der, aus Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 216 ° C. hatte.

Nicht bei einer Temperatur von 40—50° C., sondern bei 70—100° C., also auf Wasserbadtemperatur, erhitzte ich das p-Chloracetylbenzylcyanid ungefähr zwei Stunden mit rauchender Salpetersäure. Dieses Mal trat ein viel stärkeres Aufperlen ein, als beim vorhergehenden Versuche, und den Geruch nach Chlor konnte ich wahrnehmen. Die Reaktion dauerte einige Minuten fort.

In viel kaltes Wasser gegossen, schied sich auch in diesem Falle kein Körper aus, und ich mußte daher ebenfalls die wässerige, salpetersaure Lösung ausäthern und erhielt nach dem Verdunsten des Äthers eine gelbliche Verbindung in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 214° C.

Durch Verbrennen der Substanz am Kupferdraht konnte ich das Fehlen von Halogen nachweisen.

Umkristallisiert aus Wasser, Alkohol oder Benzol zersetzten sich die gelblich-weißen Nädelchen bei 216° C. Sie waren ferner in Äther und Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol und fast unlöslich in Chloroform, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Die Blaufärbung des im Wasser gelösten „Nitro"-Körpers, ebenfalls durch Natronlauge hervorgerufen, verschwand durch längeres Kochen und durch Einleiten von Chlor. In Ammoniak löste sich dieses Produkt mit gelblicher Farbe und in kohlensaurem Natrium lösten sich die kleinen Nadeln unter Kohlensäureentwicklung leicht auf.

Die Oxydationen mit 30% Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung gaben auch in diesem Falle:

2-Nitro-1·4-Phtalsäure.

Stickstoffbestimmung:

0,2616 g Substanz gaben bei 17° C. und 765 mm = 11,62 ccm N; 5,2 % N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1658 g Substanz gaben 0,0420 g H_2O und 0,2858 g CO_2; 0,00466 g H und 0,0779 g C; 2,81 % H und 47,0 % C.

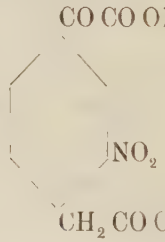
Berechnet für

C_6H_3(CO CO OH, NO_2, CH_2 CO OH) $= C_{10}H_7O_7N = 253$ Mlkg.

2,76 % H 47,4 % C 5,5 % N.

Gefunden: 2,8 % H 47,0 % C 5,2 % N.

27. p-Glyoxylnitrophenylessigsäure.



Auf dieselbe Weise nitrierte ich den Äthylester der p-Chloracetylphenylessigsäure und kam ebenfalls zu einem chlorfreien Körper mit dem Schmelzpunkte 214° C. Er unterschied sich aber von dem vorhergehenden Nitrokörper nur durch seine „rote Färbung“ in Natronlauge.

Aus wenig Äther umkristallisiert zeigten die feinen, glänzenden Blättchen den Schmelzpunkt 215—216° C.

Durch Kaliumpermanganat wurde der Nitrokörper nicht angegriffen, während die Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu der

2-Nitro-1·4-Phtalsäure (Smp.: 270° C.)

führten.

Die vorgenommenen Elementaranalysen ergaben das folgende Resultat:

1. Eintritt einer Nitrogruppe in den Kern,
2. Verseifung des Esters und
3. Überführung der „Chloracetyl"-Gruppe in die „CO CO OH"-Gruppe.

Nach meiner Meinung können die beiden Färbungen der in Natronlauge gelösten Körper nur durch die verschiedene Stellung des „NO_2-restes" zu den beiden in Para-Stellung befindlichen Gruppen „CO CO OH und CH_2 CO OH" hervorgerufen werden.

Stickstoffbestimmung:

0,1397 g Substanz gaben bei 13° C. und 757 mm = 6,7 ccm N; 5,62 % N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

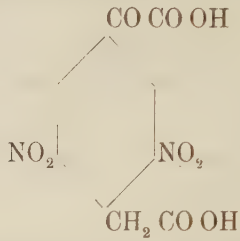
0,1394 g Substanz gaben 0,0360 g H_2O und 0,2395 g CO_2; 0,0040 g H und 0,06532 C; 2,86 % H und 46,85 % C.

Berechnet für

$$C_6H_3\begin{cases}CO\ CO\ OH\\ -NO_2\\ CH_2\ COOH\end{cases} = C_{10}H_7O_7N = 253\ \text{Mlkg.}$$

	2,7 % H	47,4 % C	5,5 % N.
Gefunden:	2,9 % H	46,9 % C	5,6 % N.

28. 1-Glyoxyl-3·5-Dinitro-4-Phenylessigsäure.



Bei einer weiteren Nitrierung des p-Chloracetylbenzylcyanids erhielt ich einen Körper, der, aus Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 218 ° C. zeigte; er färbte sich ebenfalls in Natronlauge rot. Die Verbrennungen, die sich sehr schwer ausführen ließen, ergaben den Eintritt zweier Nitrogruppen in den Kern. Zur Kontrolle führte ich nochmals den Stickstoff mit rauchender Schwefelsäure nach „Kjeldahl“ in Ammoniak über, fing dieses in $^1/_{10}$ Salzsäure auf und bestimmte darin den Stickstoff titrimetrisch.

Entgegengesetzt der ersten Nitrierungsversuche gab ich in die rauchende Salpetersäure die p-Verbindung immer in kleinen Mengen. Es fand jedesmal eine sehr heftige Reaktion statt, die einige Zeit ohne zu erhitzen fortdauerte. Auf dem Wasserbade führte ich die Reaktion zu Ende, bis kein Aufperlen wahrzunehmen war. Nach dem Erkalten der salpetersauren Lösung erstarrte das Reaktionsgemisch fast ganz.

Die noch warme Lösung wurde dann in viel kaltes Wasser gegossen, worin das meiste gelöst blieb. Vom Ausgefallenen abfiltriert, ätherte ich dann die salpetersaure Lösung aus und erhielt nach dem Verdunsten des

Lösungsmittels einen gelben, in schönen kleinen Nadeln kristallisierenden Körper, der, nochmals aus Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 218 ° C. zeigte.

Er löste sich leicht in Äther, Alkohol, Eisessig und Natronlauge mit roter Farbe, etwas schwerer in Wasser; unlöslich blieb er in Benzol, Ligroïn, Chloroform und Säuren.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge erhielt ich die bei 255 ° C. sich zersetzende:

3·5-Dinitro-1·4-Dicarbonsäure.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,2105 g Substanz gaben bei 15 ° C. und 767 mm = 16,0 ccm N; 8,99 % N.

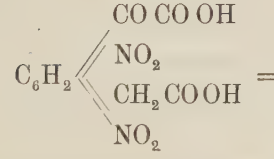
II. 0,1437 g Substanz gaben bei 12 ° C. und 760 mm = 11,0 ccm N; 9,08 % N.

III. Nach „Kjeldahl“: 0,1312 g Substanz; 8,4 ccm $^1/_{10}$ HCl verbraucht = 0,01176 g N = 8,96 % N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,2013 g Substanz gaben 0,0342 g H_2O und 0,2952 g CO_2; 0,0038 g H und 0,0805 g C; 1,89 % H und 40,0 % C.

Berechnet für

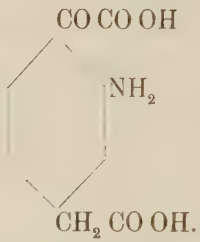


$= C_{10}H_6O_9N_2 = 298$ Mlkg.

2,0 % H 40,3 % C 9,3 % N.

Gefunden: 1,9 % H 40,0 % C 9,0, 9,1 und 8,96 % N.

29. p-Glyoxyl-m-aminophenylessigsäure.



Die Reduktion der p-Glyoxyl-nitrophenylessigsäure zu dem betreffenden Amidoderivat versuchte ich auf die verschiedensten Methoden.

Im Rohr erhitzte ich den Nitrokörper, in etwas Alkohol gelöst, mit konzentriertem Schwefelammonium sechs Stunden bei Wasserbadtemperatur, ein anderer Versuch wurde mit Zink in essigsaurer Lösung angestellt, ferner löste ich die „Nitro"-Verbindung in Methyl- oder Amylalkohol und ließ darauf metallisches Natrium einwirken. In keinem Falle konnte ich den Nitrokörper in das Amid überführen. Bei manchen Versuchen erhielt ich das Ausgangsmaterial sogar ganz unverändert zurück.

Es gelang mir jedoch in zwei weiteren Versuchen, die ich mit Zinn und konzentrierter Salzsäure anstellte, übereinstimmende Resultate zu erzielen. Ich erhielt dabei einen bei 316° C. sich zersetzenden Körper, der bei den Verbrennungen die Zusammensetzung des Amins zeigte.

Um diesen Aminokörper herzustellen, mischte ich den betreffenden Nitrokörper mit granuliertem Zinn

und etwas Zinnchlorür und erhitzte dieses Gemisch mit konzentrierter Salzsäure, die öfter erneuert wurde, am Rückflußkühler und auf freier Flamme 2—3 Tage. Die Reaktion war ziemlich heftig und die etwas gelbliche Lösung entfärbte sich während dieser Zeit. Von dem sich gebildeten Niederschlage filtrierte ich ab, behandelte diesen tüchtig mit heißem Wasser und löste ihn dann, der durch Zinntetrachlorid verunreinigt war, in viel heißem Alkohol auf.

Daraus schied sich beim Erkalten ein kristallinischer Körper in feinen weißen Nadeln aus, der sich unter Bräunung bei 315—316 ° C. zersetzte.

Leicht löste sich dieser neue Körper in Eisessig und Alkalien, in Alkohol erst beim Erhitzen, woraus er sich beim Erkalten ausschied, sehr schwer dagegen in Äther, ganz unlöslich war die Substanz in Chloroform, Benzol, Ligroïn, Wasser und Säuren.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,0894 g Substanz gaben 0,0350 g H_2O und 0,1778 g CO_2; 0,00388 g H und 0,0484 g C; 4,34 % H und 54,14 % C.

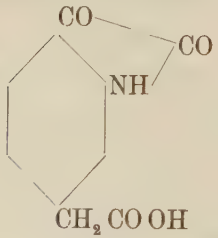
Berechnet für

$$C_6H_3\begin{cases}CO\,CO\,OH\\NH_2\\CH_2\,CO\,OH\end{cases} = C_{10}H_9O_5N = 223 \text{ Mlkg.}$$

4,03 % H 53,81 % C.

Gefunden: 4,3 % H 54,1 % C.

30. Isatinessigsäure.



Die Reduktion des in Natronlauge mit blauer Farbe löslichen Nitrokörpers und die Abspaltung eines Moleküls Wasser unter gleichzeitigem Ringschluß aus der Glyoxylaminophenylessigsäure konnte ich in einer Reaktion vornehmen.

Zu diesem Zwecke bereitete ich mir eine äußerst starke Lösung von Kalilauge, gab in der Wärme den betreffenden Nitrokörper hinzu, der sich mit tief dunkelvioletter Farbe darin auflöste, und erhitzte ungefähr 30 Minuten auf freier Flamme. Nach dem Erkalten dieses Reaktionsgemisches verdünnte ich die stark alkalische Lösung mit viel Wasser und säuerte nun mit Salzsäure oder Schwefelsäure an, wodurch ein dunkelroter Körper flockig ausgefällt wurde.

Nicht abfiltriert, sondern gleich ausgeäthert erhielt ich nach dem Verdunsten des Äthers einen schönen roten glänzenden Körper als amorphes Pulver. Es zersetzte sich gegen 300 ° C, einen genaueren Schmelzpunkt kann ich nicht angeben. Um Spuren des unzersetzten Nitrokörpers zu entfernen, kochte ich das amorphe Pulver mit Benzol auf und filtrierte dann ab. Der in Benzol unlösliche Körper blieb als

ein dunkelrotes, schillerndes amorphes Pulver zurück, deren Lösungen in Alkohol, Äther und Eisessig fluorescierten und rötliche Farbe annahmen. Ebenfalls konnte ich diesen amorphen Körper durch Alkalien in Lösung bringen; schwer mit Wasser und garnicht mit Benzol, Chloroform, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

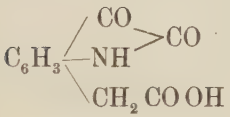
Nach den Verbrennungen mußte also die „Nitro"-Gruppe der „CO CO OH"-Gruppe benachbart stehen.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1043 g Substanz gaben bei 13° C. und 759 mm = 6,0 ccm N; 6,78 % N.

II. 0,1035 g Substanz gaben bei 13° C. und 755 mm = 5,9 ccm N; 6,69 % N.

Berechnet für



$= C_{10} H_7 O_4 N = 205$ Mlkg.

6,82 % N.

Gefunden: 6,8 % N. I.

6,7 % N. II.

31. m-Chloracetylphenylessigsäureaethylester.

Bei der Herstellung des Aethylesters der p-Chloracethylphenylessigsäure aus dem Phenylessigsäureaethylester und Chloracetylchlorid nach „Friedel-Crafts" entstand neben der festen p-Verbindung noch ein öliger Teil. Ich befreite dieses Öl von den Kristallen durch

Aufstreichen auf Tonteller und Extrahieren derselben mit Benzol.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Öl einer fraktionierten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 20 mm Druck und 210—220° C. ging ein wasserhelles Öl über, das sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol löste und in Ligroïn ungelöst blieb.

Die Oxydationen mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung führten zur 1·3 Phtalsäure.

Chlorbestimmung:

0,3579 g Substanz gaben 0,2090 g AgCl; 0,0517 g Cl; 14,45 % Cl.

Berechnet für

$CH_2ClCOC_6H_4CH_2COOC_2H_5 = C_{12}H_{13}O_3Cl = 240{,}5$ Mlkg.

14,76 % Cl.

Gefunden: 14,45 % Cl.

32. 1-Glyoxyl-2-Phenylessigsäure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,CO\,OH & 1. \\ CH_2\,CO\,OH & 2. \end{matrix}$$

Wie schon vorher angegeben wurde, erhielt ich durch Oxydation des o-Chloracetylbenzylcyanids mit 30 % Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung die 1·2-Phtalsäure.

Behandelte ich dagegen das o-Nitril mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure, so war das Oxydationsprodukt nicht die 1·2-Phtalsäure, sondern eine zweibasische Ketosäure, deren Schmelzpunkt bei 325—326° C. lag.

In einem Rundkolben übergoß ich das o-Chloracetylbenzylcyanid mit verdünnter Schwefelsäure und

gab eine Menge Kaliumpermanganatlösung hinzu. Auf dem Wasserbade erhitzte ich dieses Reaktionsgemisch unter Erneuerung der Kaliumpermanganatlösung 3—4 Stunden. Ich mußte, um das ganze o-Chloracetylbenzylcyanid in die zweibasische Ketonsäure überzuführen, so lange Kaliumpermanganat zugeben, bis keine Entfärbung beim Kochen mehr eintrat. Das überschüssige Kaliumpermanganat entfernte ich durch Alkohol und filtrierte noch kochendheiß. Dann engte ich das schwefelsaure Filtrat ein, woraus beim Erkalten ein flockiger, schneeweißer Körper ausfiel, der sich bei 325 ° C. unter Bräunung zersetzte.

Nochmals aus Wasser umkristalliert, hatte der entstandene Körper den Schmelzpunkt 325—326 ° C. Er löste sich leicht in Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Wasser und war unlöslich in Ligroïn.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

I. 0,1236 g Substanz gaben 0,0466 g H_2O und 0,2592 g CO_2; 0,00517 g H und 0,07069 g C; 4,18 % H und 58,0 % C.

II. 0,1060 g Substanz gaben 0,0403 g H_2O und 0,2250 g CO_2; 0,00446 g H und 0,06136 g C; 4,2 % H und 57,88 % C.

Berechnet für

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,CO\,OH \\ CH_2\,CO\,OH \end{matrix} = C_{10}H_8O_5 = 208 \text{ Mg.}$$

3,84 % H 57,7 % C.

Gefunden: I. 4,2 % H 57,9 % C.

II. 4,1 % H 58,0 %.

33. o-Chloracetylphenylessigsäure.

$$CH_2\,\overset{1.}{Cl}\,CO\,C_6\,H_4\,\overset{2.}{CH_2}\,CO\,OH.$$

Wie bei der Herstellung von p-Chloracetylphenylessigsäure erhitzte ich das o-Nitril mit rauchender Salzsäure im Rohr ca. 12 Stunden lang auf dem Wasserbade. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich stark dunkel, ein Teil verharzte sogar. Die saure Lösung verdünnte ich nun mit Wasser, wodurch die Flüssigkeit getrübt wurde, und schüttelte dieselbe nach dem Erkalten mit Äther aus.

Mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, blieb beim Verdunsten des Äthers ein schwach gelbliches Öl zurück, das in wenigen Minuten fest wurde. Auf Tonteller gestrichen und aus Chloroform — Ligroïn umkristalliert, hatten die kleinen, weißen Nadeln den Schmelzpunkt 98—99 ° C.; bei 95 °C. sinterten sie schon.

Die so entstandene o-Säure löste sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Alkalien, schwer in Wasser und ungelöst blieb sie in Ligroïn und Säuren.

Chlorbestimmung:

0,1294 g Substanz gaben 0,0861 g Ag Cl; 0,02129 g Cl; 16,45 % Cl.

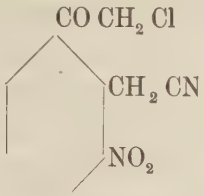
Berechnet für

$$C_6\,H_4 < \begin{matrix} CO\,CH_2\,Cl & 1 \\ CH_2\,CO\,OH & 2 \end{matrix} = C_{10}\,H_9\,O_3\,Cl = 212{,}5 \text{ Mlkg.}$$

16,7 % Cl.

Gefunden: 16,4 % Cl.

34. 1-Chloracetyl-3-Nitro-2-Benzylcyanid.



Um in das o-Chloracetylbenzylcyanid eine Nitrogruppe einzuführen, löste ich dieses Nitril bei gewöhnlicher Temperatur, also ohne zu erwärmen, in starker Salpetersäure auf und setzte dieses saure Gemisch ein bis zwei Minuten in lauwarmes Wasser. Es trat keine Gasentwicklung ein.

Darauf goß ich diese Masse in viel kaltes Wasser; allmählich trat schwache Trübung ein.

Mit Äther ausgeschüttelt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, kristallisierte aus der ätherischen Lösung, nach dem Einengen derselben, ein Körper in feinen, glänzenden, etwas gelblichen Nädelchen mit dem Schmelzpunkte 112° C., die sich mit rotvioletter Farbe unter Ammoniakentwicklung in Natronlauge auflösten. Am Kupferdraht verbrannt, zeigte diese Verbindung noch deutlich die Halogenreaktion.

Aus diesen beiden Reaktionen konnte ich deutlich erkennen, daß die „$CO\,CH_2\,Cl$"-Gruppe wie die „$CH_2\,CN$"-Gruppe durch Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wurden.

Aus Chloroform und Ligroïn umkristallisiert, erhielt ich feine, glänzende, etwas gelbliche Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 114° C. lag.

Löslich waren sie in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Wasser und in Natronlauge erst beim Erhitzen mit (rotvioletter Farbe) unter Ammoniakentwicklung; dagegen lösten sie sich in Ammoniak mit gelber Farbe leicht auf. Unlöslich war die Substanz in Ligroïn und in kohlensauren Alkalien.

Die Oxydation dieses Nitrokörpers mit 30 % Wasserstoffsuperoxydlösung führte zu der

3-Nitrobenzol-1·2-Dicarbonsäure.

Zu welcher von beiden Gruppen die „Nitro"-Gruppe orthoständig war, konnte ich jedoch durch diese Oxydation nicht feststellen.

Stickstoffbestimmung:

0,1266 g Substanz gaben bei 16° C. und 767 mm = 13 ccm N; 12,08 % N.

Chlorbestimmung:

0,0751 g Substanz gaben 0,0456 g Ag Cl; 0,01128 g Cl; 15,0 % Cl.

Berechnet für

$C_6H_3\begin{cases}CO\,CH_2\,Cl\\CH_2\,CN\\NO_2\end{cases} = C_{10}H_7O_3N_2Cl = 238{,}5$ Mlkg.

11,74 % N 14,88 % Cl.

Gefunden: 12,0 % N 15,0 % Cl.

35. p-Bromacetylbenzylcyanid.

$CH_2\,Br\,CO\,C_6H_4\,CH_2\,CN.$

Dieses Produkt stellte ich ebenfalls nach der „Friedel-Craftsschen" Methode her, indem ich mit folgenden Mengenverhältnissen arbeitete:

15 g Benzylcyanid,
30 g Bromacetylbromid,
ca. 25 – 30 g Schwefelkohlenstoff und
„ 25—30 g Aluminiumchlorid.

Die Reaktion verlief ganz ähnlich wie bei der Herstellung von Acetylbenzylcyanid, nur nicht so heftig. Daher erhitzte ich dieses Einwirkungsprodukt auf dem Wasserbade einige Stunden länger, als bei den ersten Versuchen. Dann goß ich das ganz dickflüssige und dunkelrote Reaktionsgemisch auf mit Salzsäure versetztes Wasser; dadurch wurde nach einigem Stehen der größte Teil fest.

Durch Aufstreichen auf Tonteller trennte ich das ölige Produkt von der festen Masse, die dann eine weißlich, gelbe Farbe annahm. Das Rohprodukt schmolz bei 83° C.

Durch Umkristallisieren aus Eisessig und Alkohol, mit Wasser verdünnt, stieg der Schmelzpunkt der feinen, gelben Nädelchen auf 90—91° C.

Ferner konnte ich diesen schön kristallisierten Körper, der ebenfalls die Haut ätzte und die Schleimhäute stark angriff, wie die Chlorprodukte, in Äther lösen, während er in Wasser unlöslich war.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung gab die 1·4-Phtalsäure.

Brombestimmung:

0,1677 g Substanz gaben 0,1344 g Ag Br; 0,0570 g Br; 33,9 % Br.

Berechnet für

$CH_2 Br CO C_6 H_4 CH_2 CN = C_{10} H_8 O N Br = 238$ Mlkg.

33,6 % Br.

Gefunden: 33,9 % Br.

36. m-Bromacetylbenzylcyanid.

(3) $CH_2 Br CO C_6 H_4 CH_2 CN$ (1).

Das in die Tonteller eingezogene Öl wurde mit Benzol extrahiert und mit Tierkohle zur Reinigung einige Minuten aufgekocht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein Öl und dieses wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Bei 25 mm Druck und 170—180 ° C. wurde ein gelblich-braunes Öl aufgefangen, das sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform leicht löste und in Ligroïn und Wasser unlöslich war.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung wurde die 1·3-Phtalsäure erhalten.

Brombestimmung:

0,2201 g Substanz gaben 0,1746 g AgBr; 0,0743 g Br; 33,75 % Br.

Berechnet für

$CH_2 Br CO C_6 H_4 CH_2 CN = C_{10} H_8 O N Br = 238$ Mlkg.

33,6 % Br.

Gefunden: 33,7 % Br.

37. p-Bromacetylphenylessigsäure.

$p\text{-}CH_2\,Br\,CO\,C_6\,H_4\,CH_2\,CO\,OH.$

Im Rohr erhitzte ich das p-Bromnitril nach der bekannten Methode mit Bromwasserstoffsäure 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade. Aus dieser Lösung schieden sich schon beim Erkalten die Kristalle aus. Den Rohrinhalt spülte ich nun mit Wasser heraus, erhitzte nochmals, bis sich der ausgeschiedene Kristallbrei wieder gelöst hatte und ließ langsam erkalten.

Ich erhielt auf diese Weise schöne gelbe Nadeln mit dem Schmelzpunkt 129° C. Kristallisierte ich die Substanz aus Benzol — Ligroïn um, so stieg ihr Schmelzpunkt auf 134° C.

Diese Säure löste sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Alkalien, dagegen war sie in Wasser sehr schwer und in Ligroïn und Säuren sogar unlöslich.

Brombestimmung:

0,1555 g Substanz gaben 0,1150 g AgBr; 0,0489 g Br; 31,4 % Br.

Berechnet für

$CH_2\,Br\,CO\,C_6\,H_4\,CH_2\,CO\,OH = C_{10}\,H_9\,O_3\,Br = 257$ Mlkg.

31,12 % Br.

Gefunden: 31,4 % Br.

38. p-Bromacetylphenylessigsäuremethylester.

$p\text{-}CH_2\,Br\,CO\,C_6\,H_4\,CH_2\,CO\,OC\,H_3.$

Zur Herstellung dieses, sowie des Äthyl- und Amylesters der p-Bromacetylphenylessigsäure, löste ich

entweder die p-Säure oder das p-Bromnitril in dem betreffenden Alkohol auf und leitete in diese Lösung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein. Da Erwärmung eintrat, so mußte ich die Lösung stark kühlen.

In kaltes Wasser gegossen, schied sich hier der Methylester der p-Bromacetylphenylessigsäure in feinen, schneeweißen, glänzenden Kristallen ab, die den Schmelzpunkt 64° C. zeigten. Nochmals aus Wasser umkristallisiert, blieb der Schmelzpunkt des Methylesters derselbe.

Er löste sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol, in Ligroïn oder Wasser erst nach längerem Kochen. Aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln schied sich der Ester in kleinen Nadeln beim Erkalten aus.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1622 g Substanz gaben 0,0621 g H_2O und 0,2981 g CO_2; 0,0069 g H und 0,0813 g C; 4,3 % H und 50,1 % C.

Berechnet für

$CH_2 Br CO C_6 H_4 CH_2 CO OC H_3 = C_{11} H_{11} O_3 Br = 271$ Mlkg.

4,0 % H 49,8 % C.

Gefunden: 4,3 % H 50,1 % C.

39. p-Bromacetylphenylessigsäureäthylester.

$p\text{-}CH_2 Br CO C_6 H_4 CH_2 CO OC_2 H_5$.

Der Aethylester fiel durch Eingießen der durch Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung der p-Brom-

acetylphenylessigsäure in kaltes Wasser als feine gelbliche Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 59° C. lag.

Sie lösten sich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich waren sie in Ligroïn und Wasser.

Umkristallisiert wurden sie aus Benzol — Ligroïn.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1875 g Substanz gaben 0,0747 g H_2O und 0,3487 g CO_2; 0,0083 g H und 0,0951 g C; 4,4 % H und 50,7 % C.

Berechnet für

$CH_2 Br CO C_6 H_4 CH_2 CO OC_2 H_5 = C_{12} H_{13} O_3 Br = 285$ Mlkg.

4,56 % H 50,5 % C.

Gefunden: 4,4 % H 50,7 % C.

40. p - Bromacetylphenylessigsäureamylester.

$p\text{-}CH_2 Br CO C_6 H_4 CH_2 CO OC_5 H_{11}$.

Dieser Ester wurde als dunkelrotes Öl aus der amylalkoholischen Lösung der betreffenden Säure durch Wasser gefällt. Mittels Äthers wurde dieses Öl aus der wässerigen Lösung extrahiert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Bei gewöhnlichem Druck bei 282—285° C. ging der dunkelrote Amylester unzersetzt über, der sich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löste, dagegen in Wasser und Ligroïn unlöslich war.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1663 g Substanz gaben 0,0900 g H_2O und 0,3374 g CO_2; 0,0100 g H und 0,0920 g C; 6,0 % H und 55,3 % C.

Berechnet für

$CH_2BrCOC_6H_4CH_2COOC_5H_{11} = C_{15}H_{19}O_3Br = 327$ Mlkg.

5,8 % H 55,0 % C.

Gefunden: 6,0 % H 55,3 % C.

41. Gemischtes Anhydrid der Bromacetylphenylessigsäure und Essigsäure.

$$\begin{matrix} CH_2BrCOC_6H_4CH_2CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O$$

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine Lösung von p-Bromacetylphenylessigsäure in Essigsäure konnte ich diese beiden Säuren unter Abspaltung eines Moleküls Wassers zu einem gemischten Säureanhydrid vereinigen.

Zu diesem Zwecke löste ich die p-Bromacetylphenylessigsäure in der berechneten Menge Eisessig auf und leitete unter Kühlung dann in dieses Gemisch Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. In kaltes Wasser gegossen, blieb die Lösung anfangs klar, dann schossen plötzlich feine, glänzende Nädelchen heraus, die den Schmelzpunkt 171 ° C. hatten.

Umkristallisiert aus Benzol, zeigten die glänzenden Kristalle den Schmelzpunkt 173 ° C.

Löslich war dieses Anhydrid in Alkohol, Chloroform und Eisessig; schwerer in Äther, und nach längerem Kochen in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Brombestimmung:

0,2321 g Substanz gaben 0,1398 Ag Br; 0,05948 g Br; 25,6 % Br.

Berechnet für

$$CH_2\,Br\,CO\,C_6\,H_4\,\begin{matrix}CH_2\,CO\\CH_3\,CO\end{matrix}\!\!>\!O = C_{12}\,H_{11}\,O_4\,Br = 309 \text{ Mlkg.}$$

25,9 % Br.

Gefunden: 25,6 % Br.

42. 1-Bromacetyl-2 oder (3)-Nitro-4-Phenylessigsäure.

$$C_6\,H_3\!\left\langle\begin{matrix}CO\,CH_2\,Br & 1\\ NO_2 & 2 \text{ oder } (3)\\ CH_2\,CO\,OH & 4.\end{matrix}\right.$$

Bei der Behandlung von p-Bromacetylbenzylcyanid mit rauchender Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur konnte ich ebenfalls eine „Nitro"-Gruppe in den Kern einführen; dabei fand die Verseifung der „Nitril"-Gruppe statt, während die „Bromacetyl"-Gruppe bei dieser Temperatur der Einwirkung der Salpetersäure stand hielt.

Ich löste ungefähr 1 g des p-Bromacetylbenzylcyanids in Eisessig auf dem Wasserbade und ließ zu dieser warmen Lösung langsam die berechnete Menge

Salpetersäure im geringen Überschuß zutropfen. Die Reaktion war nicht sehr heftig. Nachdem das Reaktionsgemisch noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt war, goß ich es in die zehnfache Menge Wasser; nach einigem Stehen schied sich ein weißer Körper in feinen Nädelchen ab, die bei 176 ° C. ihren Schmelzpunkt hatten. Umkristallisiert aus Benzol mit wenig Ligroïn, blieb der Schmelzpunkt derselbe.

Die Oxydationen mit 30 % Wasserstoffsuperoxydlösung in Natronlauge und mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zeigten die

2-Nitro-1·4-Phtalsäure.

Löslich waren die bei 176 ° C. schmelzenden Kristalle in Äther, Chloroform und in Natronlauge mit dunkelroter Farbe; etwas schwerer in Eisessig, Alkohol und Benzol; schwer, fast unlöslich blieben sie in Ligroïn.

Stickstoffbestimmung:

0,1108 g Substanz gaben bei 13 ° C. und 736 mm = 4,6 ccm N; 4,7 % N.

Brombestimmung:

0,1125 g Substanz gaben 0,0696 g Ag Br; 0,02956 g Br; 26,27 % Br.

Berechnet für

$$C_6H_3\begin{cases}CO\,CH_2\,Br\\NO_2\\CH_2\,CO\,OH\end{cases} = C_{10}H_8O_5NBr = 302 \text{ Mlkg.}$$

	4,6 % N	26,5 % Br.
Gefunden:	4,7 % N	26,3 % Br.

43. p-Isobutyrylbenzylcyanid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \overset{1.}{CH}\,CO\,C_6\,H_4\,\overset{4.}{CH_2}\,CN.$$

Auch dieses Kondensationsprodukt konnte ich mittelst der „Friedel-Crafts"schen Methode herstellen.

Ich benutzte dazu 7 g Benzylcyanid, 10 g Isobutyrylchlorid, 25 g Aluminiumchlorid und als Verdünnungsmittel 20 g Schwefelkohlenstoff. Die Reaktion, die sehr heftig nach jedem Zufügen von Aluminiumchlorid war, wurde durch zweistündiges Kochen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und dann nach dem Abkühlen und Entfernen des Schwefelkohlenstoffs die Masse auf Eiswasser gegossen, das mit wenig Salzsäure angesäuert war.

Es schied sich ein helles Öl ab, das ausgeäthert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde.

Bei der fraktionierten Destillation im Vacuum ging bei 20 mm Druck und 240—250 ° C. ein hellgelbes Öl über, das sich im Laufe der Zeit etwas dunkler färbte.

Löslich war das „Isobutyrylbenzylcyanid" in Alkohol, Äther, Cloroform und Eisessig; unlöslich dagegen in Ligroïn, Wasser und Säuren.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung gab wiederum die 1·4-Phtalsäure.

Eine Meta-Verbindung war nicht daneben entstanden.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,1511 g Substanz gaben 0,0972 g H_2O und 0,4282 g CO_2; 0,0108 g H und 0,1167 g C; 7,14 % H und 77,23 % C

Stickstoffbestimmung:

0,1225 g Substanz gaben bei 16 ° C. und 758 mm = 7,5 ccm N; 7,12 % N.

Berechnet für

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,CO\,C_6H_4\,CH_2\,CN = C_{12}H_{13}ON = 187\ \text{Mlkg.}$$

6,9 % H 77,0 % C 7,48 % N.

Gefunden: 7,1 % H 77,2 % C 7,12 % N.

44. p-Aethylendibenzylcyanid.

$$CH_2\,C_6H_4\,CH_2\,CN$$

$$CH_2\,C_6H_4\,CH_2\,CN.$$

Ferner gelang mir nach „Friedel-Crafts“ zwei Moleküle Benzylcyanid mit einem Molekül Aethylenbromid unter Austritt von zwei Molekülen Bromwasserstoffsäure zu vereinigen, so daß zwei Benzylcyanidreste durch die zweiwertige Gruppe — CH_2-CH_2 — gebunden wurden.

Das neuentstandene Kondensationsprodukt kann auch als ein Abkömmling des Aethans aufgefaßt werden, in welchem zwei Wasserstoffatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen durch die Gruppen — $C_6H_4\,CH_2\,CN$ ersetzt worden sind.

Ich gebrauchte zu dieser Reaktion:

15 g Aethylenbromid,
7 g Benzylcyanid,
20 g Schwefelkohlenstoff und
25 g Aluminiumchlorid.

Die Reaktion verlief sehr schwach. Das Einwirkungsprodukt auf mit Salzsäure versetztes Wasser gegossen, schied ein dunkelrotes Öl aus. Ich schüttelte diese wässerige Lösung, worin das Öl sich befand, mit Chloroform im Scheidetrichter aus und trocknete mit Natriumsulfat. Nach dem Verdunsten des Chloroforms auf dem Wasserbade blieb ein dunkelrotes Öl zurück, das sowohl beim Stehen an der Luft, als auch im Vacuumexsikkator nicht fest wurde. Weder bei gewöhnlichem Druck noch im luftverdünnten Raume konnte ich das sehr dicke Öl destillieren.

Es löste sich unter starker „Fluorescenz" in Äther, Chloroform und in Benzol mit rötlicher Farbe auf. Durch Ligroïn wurde es aus diesen Lösungen wieder ausgefällt.

Die Substanz verbrannte sehr schwer und unvollkommen; daher erhielt ich zu wenig Kohlenstoff.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,2015 g Substanz gaben 0,1125 g H_2O und 0,5854 g CO_2; 0,0126 g H und 0,1597 g C; 6,2 % H und 79,2 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2429 g Substanz gaben bei 13 ° C. und 766 mm = 21,7 ccm N; 16,6 % N.

Berechnet für

$$\begin{matrix} CH_2C_6H_4CH_2CN \\ | \\ CH_2C_6H_4CH_2CN \end{matrix} = C_{18}H_{12}N_2 = 260 \text{ Mlkg.}$$

6,1 % H 83,0 % C 10,8 % N.

Gefunden: 6,2 % H 79,2 % C 10,6 % N.

45. p-Äthylen-Di-phenylessigsäure.

$$CH_2 C_6 H_4 CH_2 CO OH$$

$$CH_2 C_6 H_4 CH_2 CO OH.$$

Da sich das betreffende Nitril bei Wasserbadtemperatur nicht zur Säure verseifen ließ, so erhitzte ich das „Dinitril“ im Einschmelzrohr mit starker Salzsäure ca. 12 Stunden auf 160° C. Ein Teil verharzte dabei, während der andere Teil sich als kristallinische Masse abschied. Ich erwärmte nun die salzsaure Lösung bis zum Verschwinden der kristallinischen Masse und filtrierte dann vom harzigen Bestandteil ab. Das etwas gelbliche Filtrat ätherte ich aus, trocknete wiederum mit Natriumsulfat, dann blieb nach dem Verdunsten des Äthers ein fester, gelblicher Körper zurück, der bei 204—205° C. seinen Schmelzpunkt hatte.

Er löste sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Alkalien, schwerer in Wasser und war unlöslich in Säuren.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

I. 0,1092 g Substanz gaben 0,0540 g H_2O und 0,2894 g CO_2; 0,00599 g H und 0,07892 g C; 5,48 % H und 72,27 % C.

II. 0,1015 g Substanz gaben 0,0530 g H_2O und 0,2635 g CO_2; 0,00588 g H und 0,07186 g C; 5,8 % H und 0,708 % C.

Berechnet für

$$\begin{matrix} CH_2\,C_6\,H_4\,CH_2\,CO\,OH \\ | \\ CH_2\,C_6\,H_4\,CH_2\,CO\,OH \end{matrix} = C_{18}\,H_{18}\,O_4 = 298\ \text{Mlkg.}$$

6,0 % H 72,4 % C.

Gefunden: 5,48 % H 72,27 % C.

5,81 % H 70,8 % C.

46. p-Dibenzylcyanidketon.

$$CO\!<\!\begin{matrix} C_6\,H_4\,CH_2\,CN \\ C_6\,H_4\,CH_2\,CN. \end{matrix}$$

Auch durch die Carbonyl-Gruppe konnte ich zwei Moleküle Benzylcyanid zu einem Keton vereinigen.

Da ich hierzu eine Phosgen-Lösung in Toluol als Säurechlorid anwendete, mußte ich unter starker Abkühlung arbeiten, da sich sonst in der Wärme das „Ditolylketon“ bilden würde.

Ich ließ daher auf ein durch Kältemischung abgekühltes Gemisch von Benzylcyanid, Phosgenlösung und Schwefelkohlenstoff feinverteiltes Aluminiumchlorid in kleinen Mengen einwirken. Die Reaktion war dabei sehr schwach; es schied sich eine dunkelrote Masse aus, die nach längerem Stehen in der Sonne noch etwas dunkler und fester wurde. Das Reaktionsgemisch durfte, um nicht störende Produkte zu erhalten, nicht mehr auf dem Wasserbade erwärmt werden.

Wurde nun das Reaktionsgemisch auf mit Salzsäure versetztes Wasser gegossen, so fiel ein gelblicher

Körper in Flocken aus. Getrocknet und umkristallisiert aus Benzol und Ligroïn, hatten die sehr kleinen, etwas gelblichen Nadeln den Schmelzpunkt 154° C. Das Rohprodukt sinterte bei 135° C. zusammen und war schon bei 144° C. vollkommen geschmolzen.

Dieses Dibenzylcyanidketon löste sich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform leicht, schwerer in Wasser, ungelöst blieb es in Ligroïn.

Stickstoffbestimmung:

0,1532 g Substanz gaben bei 18° C. und 760 mm = 13,8 ccm N.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,2331 g Substanz gaben 0,0928 g H_2O und 0,6691 g CO_2; 0,01031 g H und 0,18248 g C; 4,42 % H und 78,28 % C.

Berechnet für

$$CO<\begin{matrix}C_6H_4CH_2CN\\C_6H_4CH_2CN\end{matrix} = C_{17}H_{12}ON_2 = 260 \text{ Mlkg.}$$

4,61 % H 78,46 % C 10,76 % N.

Gefunden:

4,4 % H 78,3 % C 10,4 % N.

47. p-Diphenylessigsäureketon.

$$CO<\begin{matrix}C_6H_4CH_2CO\,OH\\C_6H_4CH_2CO\,OH\end{matrix}$$

Diese Säure stellte ich ebenfalls durch Erhitzen ihres Nitrils auf 100° C. im Einschmelzrohr mittels starker Salzsäure her.

Ich spülte dann den Rohrinhalt mit Wasser heraus und erwärmte nochmals, bis sich die salzsaure Lösung vollkommen geklärt hatte. Hieraus kristallisierte beim Erkalten ein fester Körper in kleinen, ziemlich weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 200 ° C. lag.

Die kleinen Kristalle lösten sich leicht in Alkohol, Äther, Essigester, Natronlauge und kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen; unlöslich waren sie in Chloroform, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,2025 g Substanz gaben 0,0819 g H_2O und 0,5097 g CO_2; 0,0091 g H und 0,1390 g C; 4,49 % H und 68,64 % C.

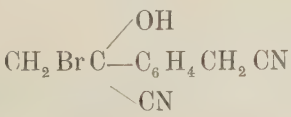
Berechnet für

$$CO<\begin{matrix}C_6H_4CH_2COOH\\C_6H_4CH_2COOH\end{matrix}=C_{17}H_{14}O_5=298 \text{ Mlkg.}$$

	4,7 % H	68,4 % C.
Gefunden:	4,5 % H	68,6 % C.

48. Einwirkung von Blausäure auf Bromacetylbenzylcyanid.

Die Anlagerung von Cyanwasserstoff, die allen Ketonen zukommt, konnte ich bei dem p-Bromacetylbenzylcyanid, um zu dem Körper:



$$CH_2BrC\begin{matrix}\diagup OH\\ \text{—}C_6H_4CH_2CN\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

zu gelangen, nicht erreichen. Ich erhielt immer die schon bekannte

p-Bromacetylphenylessigsäure.

Ein Gramm des p-Bromacetylbenzylcyanids, in Eisessig gelöst, mischte ich mit fein gepulvertem Cyankalium in geringem Überschuß. Hierzu ließ ich unter Umschütteln starke Salzsäure tropfenweise langsam hinzufließen. Es mußte dabei sehr vorsichtig verfahren werden, da ein Teil der entwickelten Blausäure entwich. Auf dem Wasserbade das Reaktionsgemisch noch einige Zeit erhitzt, überließ ich es sich selbst 1—2 Tage lang.

Von dem sich ausgeschiedenen Chlorkalium filtrierte ich ab und dampfte die rotgefärbte Lösung bis zur beginnenden Kristallisation ein.

Der daraus sich ausscheidende Körper hatte den Schmelzpunkt 133° C.; ebenfalls stimmten die Lösungsverhältnisse dieser kleinen Nädelchen mit denen der p-Bromacetylphenylessigsäure (Smp. 134° C.) überein.

49. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzylcyanid.

Trotz wiederholter Versuche nach verschiedenen Methoden ist es mir nicht gelungen, das Kondensationsprodukt

$C_6H_5CO\,C_6H_4\,CH_2\,CN$ (p Benzoylbenzylcyanid)

zu erhalten. Bei allen Versuchen war die „Benzoësäure“ Endprodukt.

Im Nachfolgenden sollen von mir einige dieser Versuche beschrieben werden.

I. Ich ließ nach „Friedel-Crafts“ auf ein Gemisch von Benzylcyanid, Benzoylchlorid in Schwefel-

kohlenstoff gelöst, fein gepulvertes Aluminiumchlorid in altbekannter Weise einwirken. Es trat hierbei eine äußerst heftige Reaktion ein, die viel stärker war, als bei allen angeführten Umsetzungen.

Durch Wasser und Salzsäure zersetzt, schied sich ein Körper in rötlich-weißen Flocken aus. Diese wurden in Äther gelöst und blieben dann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Öl zurück. Mit Natronlauge von der sich gebildeten Benzoësäure gereinigt und im Scheidetrichter davon getrennt, wurde das zurückbleibende Öl tüchtig mit Wasser ausgewaschen und wiederum in Äther aufgenommen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein kristallinischer Körper zurück, der den Schmelzpunkt 119° C. hatte.

II. Bei einem zweiten Versuche schüttelte ich die salzsaure Lösung, ohne erst vom Niederschlag abzufiltrieren, mit Äther aus, verdampfte diesen und unterzog das zurückgebliebene dunkelrote Öl einer fraktionierten Destillation. Bei 230—260° C. ging unter gewöhnlichem Druck ein klares, gelbliches Öl über, das sofort fest wurde und den Schmelzpunkt der reinen Benzoësäure 121,5° C. zeigte.

Die Temperatur stieg beim weiteren Erhitzen schnell bis 300° C., und ich fing bis 320° C. ein dickes gelbes Öl auf, das zum größten Teile fest wurde. Die Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 114° C.

Mehrere Male aus Wasser umkristallisiert, näherte sich der Schmelzpunkt der schönen glänzenden Blättchen dem der Benzoësäure. Der sich gebildete

Körper schmolz bei 119—120° C. und das Resultat der Elementaranalyse ergab auch in diesem Falle nur Benzoësäure.

III. Bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid versuchte ich Benzoësäure und Benzylcyanid unter Wasserabspaltung zu kondensieren.

Ich erwärmte ein Gemisch von Benzylcyanid und Benzoësäure, in wasserfreiem Benzol gelöst, 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade und gab langsam während dieser Zeit in kleinen Mengen Phosphorsäureanhydrid im geringen Überschuß hinzu.

Eine Reaktion konnte ich direkt nicht beobachten, dagegen löste sich ein Teil des neu entstandenen Körpers in dem Benzol auf, während ein anderer Teil als dunkelrote Masse zurückblieb. Die Benzollösung auf dem Wasserbade eingedampft, hinterließ ein Öl, das bald zu einer kristallinischen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt mit dem der Benzoësäure übereinstimmte. Die dunkle Masse wurde nach dem Behandeln mit Natronlauge und Wasser in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben blieb ein gelbliches Öl zurück, das auch nach längerem Stehen nicht fest wurde. Dieses der fraktionierten Destillation unterworfen, ging bei gewöhnlichem Druck als ein klares, gelbes Öl zwischen 228—230° C. über, und ebenfalls wurde die Fraktion bei 255—260° C. aufgefangen. Beide öligen Fraktionen wurden an der Luft in kurzer Zeit fest und hatten den Schmelzpunkt 121° C., also den der Benzoësäure, 121,5° C.

Vorstehende Arbeit wurde im „chemischen Laboratorium“ der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und besonders Herrn Professor Dr. Kunckell, für die liebenswürdige Unterstützung und die wertvollen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock i. M., März 1909.

Friedrich Flos.

Lebenslauf.

Ich Peter Paul Friedrich Flos, wurde am 8. Oktober 1880 zu Prenzlau als Sohn des Kaufmanns Paul Flos geboren. Nach Übersiedlung meiner Eltern nach Spandau besuchte ich dort das Königliche Gymnasium und verließ es im Jahre 1899. Darauf war ich ein halbes Jahr in der Maschinenfabrik der Gebrüder Forstreuter in Oscherleben als Volontär tätig und ging dann im Oktober 1899 zur Zuckerfabrik Tessin in Mecklenburg, den Betrieb in der Kampagne kennen zu lernen. Im April 1900 bezog ich die Universität Rostock, um mich dem Studium der Chemie zu widmen, siedelte im April 1901 nach Berlin über, um dort das Studium fortzusetzen. Oktober 1903—1904 diente ich bei der Garde-Fuß-Artillerie in Spandau, studierte danach in Berlin weiter und bestand im Juli 1905 das Verbandsexamen. Danach ging ich wieder nach Rostock und arbeitete dort bei Herrn Professor Dr. Kunckell über das Thema „Über die Acetylbenzylcyanide und deren Derivate." Am 25. März 1909 bestand ich vor der hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock das Rigorosum.

Friedrich Flos.